

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-17126

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 L 27/10	4 5 1	H 0 1 L 27/10 4 5 1
G 0 2 F 1/05	5 0 1	G 0 2 F 1/05 5 0 1
H 0 1 J 9/20		H 0 1 J 9/20 A
H 0 1 L 27/04		H 0 1 L 37/02
21/822		27/04 C
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

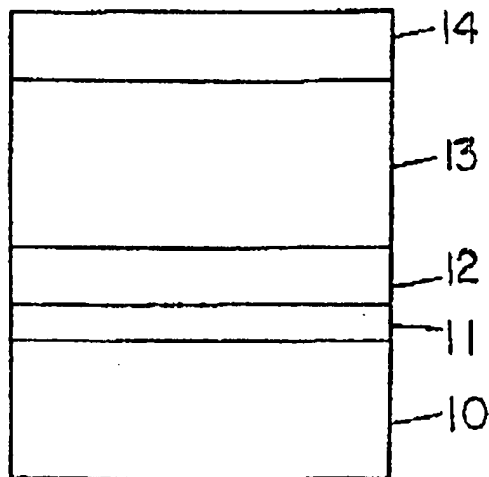
(21) 出願番号	特願平9-350891	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月19日	(72) 発明者	セシュ デス アメリカ合衆国 バージニア 24060, ブラックスバーグ, マックレーン コー ト 3006
(31) 優先権主張番号	0 8 / 8 8 1, 4 1 8	(72) 発明者	ディリップ ビジェイ アメリカ合衆国 バージニア 24060, ブラックスバーグ, ナンバー105 テラ ス ビュー, ハント クラブ ロード 1200
(32) 優先日	1997年6月24日	(74) 代理人	弁理士 山本 秀策
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 強誘電体膜の堆積方法および強誘電体キャパシタ素子

(57) 【要約】

【課題】 高品質なエピタキシャル成長または配向成長された層状構造酸化物強誘電体薄膜を高い信頼性で堆積する方法を提供する。

【解決手段】 基板上にメタライゼーション層を堆積する工程と、該メタライゼーション層上に層状構造酸化物を堆積する工程とを含んでおり、格子不整合が限定される結果になるように、該メタライゼーション層および該基板が、それぞれ所定範囲内の格子パラメータを有しており、また、格子不整合が限定される結果になるように、該層状構造酸化物が、該メタライゼーション層の該所定範囲内の格子パラメータを有していることにより、該層状構造酸化物が所望の成長方位に堆積される強誘電体膜を堆積する方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にメタライゼーション層を堆積する工程と、該メタライゼーション層上に層状構造酸化物を堆積する工程と、を含む、強誘電体膜の堆積方法であって、格子不整合が限定される結果になるように、該メタライゼーション層および該基板が、それぞれ所定範囲内の格子パラメータを有しており、格子不整合が限定される結果になるように、該層状構造酸化物が、該メタライゼーション層の該所定範囲内の格子パラメータを有していることにより、該層状構造酸化物が、所望の成長方位に堆積される、強誘電体膜の堆積方法。

【請求項2】 前記基板がシリコン上に堆積されたMgOであり、前記メタライゼーション層がPtであり、かつ前記層状構造酸化物がSBTNである、請求項1に記載の強誘電体膜の堆積方法。

【請求項3】 MgO(100)からなる基板と、該基板上に堆積されたPt(100)からなる第1の電極と、該第1の電極上に堆積されたSBTN膜であって、c軸配向を有する、SBTN膜と、該SBTN膜上に堆積された第2の電極と、を備えている強誘電体キャパシタ素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強誘電体膜の堆積方法および強誘電体キャパシタ素子に関し、特に、エピタキシャル／配向成長による薄膜強誘電体層状構造酸化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】強誘電体材料は、自発分極を有することを第一の特徴とし、その分極方向は、電界によって反転させることができる。加えて、これらの材料は、キャパシタ、誘電体共振器、熱センサ、トランスデューサ、アクチュエータ、不揮発性メモリ、光導波路、およびディスプレイのような多種多様な装置に応用される独特の誘電特性、圧電特性、および電気光学特性を呈する。しかし、このようなさまざまな装置に適用するためには、強誘電体材料を薄膜形態で製造することによって、このような多様な特性を活用し、薄膜構造の設計の自由度を増すことが有効である。また、強誘電体結晶は、本来、異方性を有しており、堆積された膜における配向が、その特性に強い影響を与えることがある。よって、強誘電体薄膜において、さまざまな装置に適用するのに必要な再現可能な特性を得るためには、結晶方位を慎重に制御すればよい。加えて、強誘電体膜で要求される配向を実現しうる薄膜堆積技術を用いることも必要である。さらには、成長させるべき膜の格子パラメータに近い格子パラメータを有する結晶性基板材料上に、制御された条件下で膜を堆積することにより、単結晶エピタキシャル膜を成長させるのも可能である。

【0003】配向された膜、またはエピタキシャル膜を

成長させるためには、現在までにさまざまな堆積技術が用いられてきているが、比較的低い温度で所望の特性を有する膜を成長させる技術は、今なお研究途中の段階にある。そのため、この目的を達成するためにいくつかの技術が目下開発されつつある。一般に、薄膜堆積技術は大きく以下の2つのカテゴリーに分類することができる。すなわち、(1)物理気相成長(PVD)と、

(2)化学的プロセス("The Materials Science of Thin Films", Milton Ohring, Academic Press, 1992; S. L. Swartz, IEEE Transactions on Electrical Insulation, 25(5), 1990, 935; S. B. Krupanidhi, J. Vac. Sci. Technol. A, 10(4), 1992, 1569を参照のこと)との2つである。この化学的プロセスはさらに2つのサブグループに分類される。すなわち、化学気相成長と、ゾルゲルおよび有機金属分解(MOD)を含むウェット化学プロセスとの2つである。PVD技術の中で、最も一般的に用いられる強誘電体薄膜堆積方法は、電子線蒸着、rfダイオードスパッタリング、rfマグネトロンスパッタリング、dcマグネトロンスパッタリング、イオンビームスパッタリング、分子線エビタキシ、およびレーザアブレーションである。薄膜堆積技術としては、ゾルゲルプロセスおよびMODプロセスが普及している。なぜなら、それらのプロセスは簡単であるからである。また、それらのプロセスによれば、分子が均一で、堆積速度が速く、スループットが高く、組成制御に優れ、しかも(真空が必要でない)ので主要な費用も安いという利点が得られる。しかし、強誘電体薄膜の場合は、堆積後アニーリング中の膜の完全度の問題や、汚染の危険性の問題があるので、半導体プロセスとは互換性がないという問題などにより制約を受ける。CVD技術によれば、均一性に優れた膜が得られ、組成制御が容易で、膜の密度・堆積速度が共に高く、段差被覆性も極めて良好であり、しかも大規模なプロセスが可能であるというさまざまな利点が得られる。しかし、適切な前駆体(precursors)の選択は、非常に重要な問題であり、堆積に必要な反応温度を決定することにもなる。しかも、特に強誘電体材料には典型的に見られる複雑な組成を伴う場合には、このプロセス(例えば、有機金属CVD)に含まれる化学的作用は極めて複雑なことがある。物理気相成長プロセス、特にスパッタリングプロセスは、薄膜堆積の研究に用いられてきている。PVD技術によれば、ドライプロセスで、純度および清浄度が共に高く、かつ半導体集積回路プロセスと互換性があるという明確な利点が得られる。近年、より進歩したプロセスによる方法(いくつか例を挙げれば、rfマグネトロンスパッタリング、複数のターゲット元素を用いる反応性スパッタリング、およびイオンビームスパッタリングなどがある)が開発されたことにより、現在では質の高い(組成上、ミクロ構造上の均一性に優れている)膜を広い面積上に堆積することができる。プラズマに基づくPVD技術において、

膜の成長中に真性種または外因性種のイオンボンバーを用いることにより、所望の相にある膜の成長温度を低下させることが可能になっている。レーザアブレーションは、新たに開発されたPVD技術であり、化学量論的多成分系強誘電体薄膜を比較的低い成長温度で堆積する技術として大きな期待がかけられている。しかし、PVDには、スループットが低く、堆積速度が遅く、堆積後アニーリングの温度を高くする必要があり、装置のコストも高いという欠点がある。以上に述べた技術のいずれも、薄膜をエピタキシャル成長または配向成長させるのに用いることができる。しかし、エピタキシャル成長については、液相エピタキシ、気相エピタキシおよび分子線エピタキシのようなプロセスは、広く用いられている。

【0004】焦電性検出器、超音波センサ、表面弾性波素子、および各種電気光学素子のような、その効果を実証するさまざまな強誘電体素子を製造するために、いくつかの技術が用いられてきているが、近年の強誘電体薄膜研究活動への最大の刺激となっているものは、不揮発性メモリの商品化への大きな需要である。前述したように、強誘電体材料は、印加電界を反転することによって反転させることができる自発分極を有することを特徴とする。この材料における分極は、印加された電界に応じてヒステリシスを示す。すなわち、ゼロ電界においては、図1に示すように、同様に安定な2つ分極状態、 $+P_R$ または $-P_R$ が存在する。このような特徴を有するので、電気的に反転可能な、強誘電体キャパシタ（金属-強誘電体-金属）構造を有する双安定素子が実現される。これら2つの状態のいずれかをコンピュータメモリ中に「1」または「0」として符号化することが可能であり、また素子のこの状態を維持するためには外部からの電界（電力）を必要としないので、この素子を不揮発性記憶装置と見なすことができる。素子のこの状態をスイッチングするためには、 $+E_C$ または $-E_C$ を越える閾値電界（抗電界）が必要である。必要な印加電圧を低くするためには、強誘電体材料を薄膜の形態で処理する必要がある。強誘電体薄膜キャパシタを既存のVLSI中に集積化することによって、真の不揮発性ランダムアクセス記憶装置が得られる（J. F. ScottおよびC. A. Paz de AraujoによるScience、246、(1989)、1400-1405を参照のこと）。不揮発性に加えて、強誘電体ランダムアクセスメモリ（FRAM）は、スイッチング速度が早く、動作電圧が低く（5V未満）、動作温度範囲が広く、しかも耐放射線性に優れているというさまざまな利点を有する。さらに、強誘電体薄膜、電極、およびパッシベーション層は、別に配置された小型の装置内で堆積することができるので、現行のオンライン方式によるSiまたはGaAsのVLSI製造に何の変更も加える必要もない。原理的には、FRAMは、いくつか他の応用例をあげれば、キャッシュメモリ中のスタティックRAM

M（SRAM）、メインシステムメモリ中のダイナミックRAM（DRAM）、およびルックアップテーブル中の電気的消去可能・プログラム可能な読み出し専用メモリ（EEPROM）に最終的には取って代わることが可能である。

【0005】強誘電体薄膜を用いることによって不揮発性RAMには大きな潜在的可能性が得られるものの、商品化の大きな妨げになっているものは、強誘電体素子の寿命に悪影響を及ぼす疲労、リーク電流、エージングなどの深刻な劣化の問題である。強誘電性酸化物の特性を劣化させる共通の原因は、材料中に酸素空孔のような欠陥が存在することである。疲労の問題を考慮すれば、分極が反転される時、強誘電体はその分極をいくらか喪失する点には着目すべきである。この現象は疲労劣化として知られており、質の高い強誘電体薄膜の形成を阻害する主要な障害の1つである。ヒステリシスループは、疲労のために「縮小」し、最終的に多数のサイクルを経た後には、記憶装置において「1」と「0」を区別するのが難しくなり、記憶装置の効率が低下する。疲労が発生する原因（I. K. YooおよびS. B. Desu、Mat. Sci. and Eng., B13、(1992)、319; S. B. DesuおよびI. K. Yoo、J. Electrochem. Soc., 140、(1993)、L133を参照のこと）は、酸素空孔の相対的移動と、それらが電極/強誘電体界面（および/または結晶粒界とドメイン境界）にトラップされることとの両方にある。これらの欠陥は、（所望の強誘電体相を備えた）強誘電体膜の処理中に発生する。外部から印加される交流電界（分極の反転を発生させるために必要である）下では、電極/強誘電体界面が不安定になる結果、酸素空孔はその界面に向かって移動する傾向がある。最終的に、これらの欠陥は界面にトラップされ、構造的ダメージをもたらす。このため、材料中の分極が喪失される結果となる。

【0006】疲労やその他の劣化の問題を克服するためには、可能な解決策が2つある。第1の解決策は、電極/強誘電体界面の特性を変化させることにより、トラップする傾向を弱めることである。酸素空孔のトラップを最小限にとどめることができる RuO_2 のようなセラミック電極を用いた多層電極構造が、強誘電性酸化物中の疲労の問題を最小限度にとどめるために用いられている（Desuらの米国特許第5,491,102号、"Multilayer Electrodes for Ferroelectric Devices"を参照のこと）。第2の解決策は、欠陥密度の制御を伴う。外因性の点欠陥濃度は、不純物濃度を低下させるか、不純物の補償を行うことにより最小限にとどめることができる。LaおよびNbのドーピングは、空孔を補償することによりPt電極上のPZT薄膜の疲労速度を低くする技術として知られている（S. B. Desu、D. P. VijayおよびI. K. YooによるMat. Res. Soc. Symp., 335 (1994)、53を参照のこと）。真性欠陥濃度を最小限にとどめるための方策としては、例えば、本質的に欠陥形成エネルギーが高い化

化合物を選択すること、あるいは強誘電特性を呈する副格子中に揮発性成分を有さない化合物を選択することが挙げられる。したがって、疲労やその他の劣化の問題を克服するための別の方策としては、強誘電特性を呈する副格子中に揮発性成分を含有しない強誘電体化合物を使用することが挙げられる。このような採用基準を満たしている層状構造強誘電性酸化物は、数多く知られている。

【0007】層状構造族において、一般式 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ で表される多数の化合物（ここで、 $\text{M}=\text{Ba}$ 、 Pb 、 Sr 、 Bi 、 K または Na であり、 $n=2$ 、 4 または 5 であり、 $\text{R}=\text{Ti}$ 、 Nb または Ta である）は、強誘電性を有することが知られている（E. C. SubbaRaoによるJ. Phys. Chem. Solids、23、(1962)、665；B. AurivilliusによるArkiv Kemi、1(54)、(1949)、463；E. C. SubbaRaoによるJ. Chem. Phys.、34(2)、(1961)、695；G. A. Smolenski、V. A. IsupovおよびA. I. AgranovskayaによるFiz Tverdogo Tela、3(3)、(1961)、895を参照のこと）。これらの化合物は擬似正方晶対称性を有し、擬似正方晶のc軸に沿って Bi_2O_2 層の間に、名目上の組成を MRO_3 とされるペロブスカイトのようなユニット（単位格子）が積層した構造を有する。これらの化合物の多数は、自発分極を呈するその副格子中に揮発性成分を全く含有しない。酸素空孔のような欠陥が形成される傾向、およびそれによる疲労などの劣化の問題は、このようにして緩和することができる。

【0008】これらの材料では、自発分極は、a軸およびc軸の両方に沿って発生することが知られている。 RO_6 八面体からなるペロブスカイトのような層が存在することにより、これらの層の面に自発分極がもたらされる。c軸に沿った方向では、ペロブスカイトのような層の連続性は、 (Bi_2O_2) 層の存在によりとぎれる。しかし、それでもc軸に沿った自発分極は観察されているので、 (Bi_2O_2) 層もまた、これらの材料が強誘電性を有するものとなる協力現象に加担していることがわかる。しかし、a軸に沿って測定された自発分極と、c軸に沿って測定された自発分極とは互いに異なる。バルクの形態も、また薄膜の形態も呈する、特性が十分に評価された層状構造強誘電体としては、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ がある（S. E. CumminsおよびL. E. CrossによるAppl. Phys. Lett.、10、(1967)、14；N. MaffeiおよびS. B. KrupanidhiによるAppl. Phys. Lett.、60(6)、(1992)、781を参照のこと）。この材料における自発分極および抗電界は、配向に大きく依存することが知られている。分極ベクトルは、a-b面に向かって小さい角度（4度）で傾斜している。これにより、1つはa軸に沿って、もう1つはc軸に沿って2つの異なる分極モーメントがもたらされる。典型的には、a軸配向膜は、大きな分極と大きな E_c （抗電界）値とを示すのに対し、c軸配向膜は、低い分極と低い E_c 値とを示す。このようなふるま

いが、多くの混合ビスマス強誘電性酸化物に特徴的であると考えるのは、理にかなっている。よって、不揮発性RAMに応用する際には、c軸に沿って層状構造酸化物の膜を成長させるのが好ましい。したがって、所与の厚さの材料に印加されるスイッチング電圧を低くすることが必要になる。しかし、c軸に沿った残留分極および抗電界の値は、不揮発性メモリに応用する際の要件を満たしていなければならない。また、成長技術は、劣化が最小になるような高品質な膜をデバイスに提供すべきである。以下に、c軸配向 $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{2-x})\text{O}_9$ 膜（SBTN膜）（ただし、 $0 < x < 2$ ）の成長について調べた結果を報告する。以前に、好ましいc軸配向なしに成長させたSBTN薄膜の強誘電特性について報告した。これらの材料は、その強誘電特性が良好であり（ P_R ； $11\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_C=65\text{kV}/\text{cm}$ ）、抵抗率が高く（ $5 \times 10^{-12}\Omega\text{m}-\text{cm}$ ）、かつ疲労のないふるまいをすると結果が得られ、不揮発性メモリに応用する有力な候補であることが示された。しかし、得られた分極および抗電界の値は、特定の好ましい配向がなかったもので、a軸分極とc軸分極との組み合わせであった。c軸に沿ってこれらの膜を好ましかたちで成長させれば、これらの特性（特に、抗電界および抵抗率）はさらに改善されるものと予想される。

【0009】従来、さまざまな方法によって酸化物基板上に強誘電体膜をエピタキシャル成長させるべく、広範な研究がおこなわれてきた。いくつか例を挙げれば、rfマグネトロンスパッタリングによりサファイア上にPLZTを成長させる方法、イオンビームスパッタリングにより MgO 上に KNbO_3 を成長させる方法、パルスレーザアブレーションにより MgO 上に BaTiO_3 を成長させる方法、MOCVDにより SrTiO_3 上に PbTiO_3 を成長させる方法、ゾルゲルによりサファイア上に LiNbO_3 を成長させる方法などがある（H. Adachi、T. Kawaguchi、M. KitabatakeおよびK. WasaによるJpn. J. Appl. Phys. 22、Suppl. 22-2、11、1983；M. S. Ameen、T. M. Grattenginer、S. H. Rou、H. N. Al-Shareef、K. D. Gifford、O. AuchielloおよびA. I. KingonによるMat. Res. Soc. Symp. 200、65、1990；M. G. NortonおよびC. B. CarterによるJ. Mater. Res. 5、2762、1990；M. de Keijser、G. J. Dormans、J. F. Cillessen、D. M. de LeeuwおよびH. W. ZandbergenによるAppl. Phys. Lett. 58、2636、1991；K. NashimotoおよびM. J. CimaによるMater. Lett. 10、348、1991を参照のこと）。これらの研究の大半は、ペロブスカイト型強誘電体を主要な研究対象としており、これまでのところ、層状構造酸化物は、強誘電体素子に応用するための有力な候補とは見なされていない。しかし、層状構造材料である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を、スイッチングメモリに応用するトランジスタのゲート材料として用いる試みもなされている（S. Y. Wu、IEEE Transactions on Electro

n Devices、1974年8月、499～504頁を参照のこと）。この材料を、 SrTiO_3 基板上にエピタキシャル成長させた例もある（R. Ramesh、K. Luther、B. Wilkerns、D. L. Hart、E. WangおよびJ.M. TarasconによるA. Inam; X. D. WuおよびT. VankatesanによるAppl. Phys. Lett. 57、1505、1990を参照のこと）。しかし、これらの素子は早期に劣化を示すので、メモリに応用するには不適切であった（S. Y. WuによるFerroelectrics、1976、11巻、379～383頁を参照のこと）。層状構造酸化物を用いて実用化可能なデバイスの開発に成功した例がないのは、このような材料からなる高品質な薄膜を堆積することができないからだと考えられている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従来より、キャパシタ、不揮発性記憶装置、焦電性赤外線センサ、光学ディスプレイ、光学スイッチ、圧電トランスデューサおよび表面弾性波素子のようなさまざまな応用分野で有用であり、高品質なエピタキシャル成長または配向成長された層状構造酸化物強誘電体薄膜を高い信頼性で堆積する方法を提供するという課題があった。

【0011】本発明は上記課題を解決するためになされたものであって、不揮発性メモリにおける疲労、リーク電流、およびエージングのようなさまざまな劣化の問題を克服する、配向成長またはエピタキシャル成長された層状構造酸化物強誘電体薄膜を製造するための信頼性の高い堆積方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明による強誘電体膜を堆積する方法は、基板上にメタライゼーション層を堆積する工程と、該メタライゼーション層上に層状構造酸化物を堆積する工程とを含んでおり、格子不整合が限定される結果になるように、該メタライゼーション層および該基板が、それぞれ所定範囲内の格子パラメータを有しており、また、格子不整合が限定される結果になるように、該層状構造酸化物が、該メタライゼーション層の該所定範囲内の格子パラメータを有していることにより、該層状構造酸化物が所望の成長方位に堆積されることによって、上記目的を達成する。

【0013】前記基板がシリコン上に堆積された MgO であり、前記メタライゼーション層が Pt であり、かつ前記層状構造酸化物が SBTN であってもよい。

【0014】あるいは、 MgO （100）からなる基板と、該基板上に堆積された Pt （100）からなる第1の電極と、該第1の電極上に堆積された SBTN 膜であって、 c 軸配向を有する SBTN 膜と、該 SBTN 膜上に堆積された第2の電極とを備えている強誘電体キャパシタ素子を提供することによって上記目的を達成する。

【0015】以下に作用を説明する。

【0016】本発明による強誘電体膜を堆積する方法において、層状構造酸化物の材料は、好ましくは、 $(\text{Bi}$

$_2\text{O}_2)^{2+}(\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ である。ここで、 $\text{M}=\text{Ba}$ 、 Pb 、 Sr 、 Bi 、 K または Na であり、 $n=2$ 、4または5であり、 $\text{R}=\text{Ti}$ 、 Nb または Ta である。基板材料は、好ましくは、 MgO/Pt 、 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、 RuO_x でコーティングされたシリコンウエハ（ $\text{RuO}_x/\text{SiO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ）、サファイアまたは MgO である。素子におけるメタライゼーション材料は、好ましくは、 Pt 、 MO_x （ここで、 $\text{M}=\text{Ru}$ 、 Ir 、 Rh 、 Os などである）、 YBCO （酸化イットリウムバリウム銅）、 LSCO （コバルト酸ランタナムストロンチウム）、 Au 、 Pd 、 Al または Ni である。これらの材料を用いて、不揮発性メモリにおける疲労、リーク電流、およびエージングのようなさまざまな劣化の問題を克服する、配向成長またはエピタキシャル成長された層状構造酸化物強誘電体薄膜を製造するための信頼性の高い堆積方法を提供することが可能になる。また、本発明による堆積方法は、キャパシタ、不揮発性記憶装置、焦電性赤外線センサ、光学ディスプレイ、光学スイッチ、圧電トランスデューサおよび表面弾性波素子のようなさまざまな応用分野（ただし、これらはいくつかの例にすぎず、限定を意図しているわけではない）で有用である。

【0017】

【発明の実施の形態】エピタキシとは、結晶性基板上に、拡張される単結晶膜を形成することを指す。膜と基板との間の格子不整合の度合いに応じて、2つの異なるタイプのエピタキシを区別することができる。ホモエピタキシとは、膜と基板とが同じ材料からなる場合を指す。この場合、膜および基板材料の格子パラメータには違いが見られないので、界面結合歪みが少ない。これに対して、ヘテロエピタキシとは、膜とは異なる材料からなり、膜の格子パラメータ値に近い格子パラメータ値を有するが、膜の格子パラメータ値とは必然的に不整合を生じる基板の上に、単結晶膜を成長させることを指す。膜と基板との間の格子不整合が大きければ、エピタキシャル膜を成長できないこともある。しかし、それでも、適切な薄膜堆積技術を用いれば、基板の1つ以上の結晶面上に所望の強い配向を有する多結晶膜を成長させることは可能である。また、ある場合には、たとえ格子パラメータが等しかったり、緊密な整合がとれていたとしても、成長条件が、基板上にエピタキシャル膜を成長させることを可能にするものではないこともある。しかし、そのような条件下でも、所望の強い配向を有する膜を形成することは可能である。所望の強い配向を有する膜は、デバイスに応用するのに必要な方向特性を提供することもできる。膜の堆積方法および基板材料の性質が、得られる膜の性質（配向）に重大な制御を及ぼす。

【0018】エピタキシャル膜を堆積する方法は、大きく分けると、液相エピタキシ（LPE）、気相エピタキシ（VPE）および分子線エピタキシ（MBE）に分類

することができる。LPEは、結晶膜を過飽和融成物から親基板上へと沈殿させることを伴う。この親基板は、エピタキシのテンプレートとしても、ヘテロ構造の物理的支持板としても作用する。気相エピタキシは、本質的にはCVDプロセスと同じであり、膜の成長は、制御された条件下におこなわれる。分子線エピタキシは、所望のエピタキシャル膜を生成させるために、高い精度で配置された単結晶基板材料を超高真空のシステム内で精密に制御して蒸着させることを伴う。最近、単結晶多成分系酸化物膜を数層成長させるのに、レーザアブレーションプロセスが用いられている。これらの技術、ならびに、上述したPVDプロセスおよび化学的プロセスは、すべて膜をエピタキシャル成長/配向成長させるのに用いることができる。

【0019】以下の開示では、デバイスに応用可能なほど高品質なエピタキシャル/配向成長された層状構造酸化物薄膜の製造方法を説明する。本願明細書では、本発明のプロセスを各種デバイスに関連づけて説明する。本発明によるプロセスが、デバイスに応用可能なほど高品質な配向/エピタキシャル成長された層状構造酸化物膜の製造に成功したことは、特定のクラスの層状構造強誘電体材料（すなわち、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ （SBT）- $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ （SBN）固溶体）を用いて、ある特定の強誘電体装置（すなわち、不揮発性メモリに応用される強誘電体キャパシタ）を製造するという文脈で、本発明の特定の実施の形態（すなわち、レーザアブレーション）を説明することにより実証される。本願図面および本願明細書中に示される特定の実施の形態は、ただ例として挙げられており、本発明は前記請求項によってのみ限定されることを強調しておく。

【0020】本発明によるある特定の実施の形態では、SBTNからなるc軸配向薄膜を、エキシマレーザアブレーション法により MgO （100）/ Pt （100）基板上に成長させた。この技術により、多成分系酸化物膜に対して非常に良好な化学量論制御を及ぼすことができるという特異な効果が得られる。また、この技術を用いて多成分系高温超導性酸化物薄膜のインサイチュ堆積に成功して以来、この技術は、特に魅力的なものになっている（D. Dijkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Saheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McleanおよびM. CroftによるAppl. Phys. Lett., 51, (1987), 619を参照のこと）。この技術は、多成分系組成物を半導体技術を援用して生成でき、広範で多様な材料を広い圧力範囲で堆積できるという利点を有している。

【0021】図2には、強誘電体材料が層状構造酸化物である強誘電体キャパシタの模式図が示されている。強誘電体キャパシタは、 MgO 、シリコン、シリコンチップ上に積層された二酸化シリコン層、ガリウムヒ素、サファイアなどでありうる基板材料10の上に形成される。もちろん、基板10を、二酸化シリコン層、ポリシ

リコン層、イオン注入されたシリコン層などを有する、シリコンチップ上に形成された各種回路素子を有する層状構造とすることにより、複雑な集積回路を形成してもよい。基板上には、標準的なPVDプロセスまたは前述した薄膜堆積用の化学的プロセスのいずれかを用いて、薄い底部電極層12を堆積する。底部電極の材料は、Pt、Au、PbまたはPdのような金属、 MO_x （ $0 < x < 2$ ）のような導電性酸化物（ここで、 $M = \text{Ru}$ 、 Rh 、 Ir 、 Os または Re である）、 TiN および ZrN のような導電性窒化物、または $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ のような超導性酸化物でありうる。もし必要なら、中間テンプレート層11を基板と底部電極との間に設けることにより、底部電極を特定の方位に沿って成長させてもよい。その後、層状構造酸化物である強誘電体材料13を、後述する本発明のプロセスにより底部電極上に堆積する。その後、シャドウマスクを介して頂部電極材料14を堆積することによって、必要な領域上に直接、電極を形成するか、あるいは、この材料をいったん強誘電体膜の全面上に堆積し、適切にマスキングを施した後に、反応性イオンエッチング、ウェットエッチング、イオンミリング、プラズマエッチングなどの標準的VLSIエッチングプロセスのいずれかを用いてエッチングすることによって、ウエハ上にキャパシタをいくつか形成する。頂部電極材料は、ここでも、底部電極に用いた材料と同じでもよいし、上述した材料またはそれらと等価な材料とは別のタイプの材料でもよい。必要な場合には、図3に示すように、バッファ層15および16を、強誘電体層と底部電極との間、および強誘電体層と頂部電極との間にそれぞれ追加して積層してもよい。

【0022】このプロセスは、まず堆積するターゲット材料（ソース）の製造から始められる。従来の粉体加工法、あるいは共沈法のような利用可能なバルク化合物製造方法のいずれかを用いてターゲット材料を製造する。ある特定の実施の形態では、層状構造化合物に含まれる多成分系酸化物または多成分系炭酸塩を、メタノールのような有機溶液中で、ジルコニアまたはアルミナのボールを媒体として用いて、従来のボールミルの中で混合した。その有機溶液を高温で乾燥させて焼成し、各種元素間の反応を完成させることによって、目標の粉体状材料を形成した。その後、メカニカルプレスを用いて、その粉体を高圧・室温の条件下で円形のダイ中でプレスすることにより、「グリーンボディ」として知られているものを形成した。そのグリーンボディを焼結して、グリーンボディ中の粉体粒子の結合を促進し、それによってターゲット材料の機械的完全性を改善した。一例としては、6時間のあいだアルミナのボールを粉碎媒体として用い、かつメタノールを溶液として用いて、従来のボールミル中で化学量論比に従って測定された SrCO_3 、 Bi_2O_3 、 Ta_2O_5 および Nb_2O_5 の粉体を混合するこ

とにより、ターゲット材料である $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ — $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ の固溶体(SBTN)を製造した。その後、混合した粉体を乾燥炉中 150°C で3時間乾燥させ、アルコールを除去した。その後、混合した粉体を箱型炉中、 1000°C で1時間(空气中)焼成し、反応を完成させた。さらに、焼成した粉体を1インチの内径を有する円形ダイ中、圧力 $10,000\text{psi}$ 、室温の条件下でプレスし、グリーンターゲットを形成した。その後、SBTN材料のグリーンターゲットを箱型炉中、 1100°C で1時間(空气中)焼結し、アブレーション用の目的のターゲット材料を形成した。ほとんどすべてのターゲット材料の処理中、最初の粉体は化学量論比に従って混合された。例外は、Pbベースの化合物であった。PbOの揮発性を補償するために、PbOを過剰に(通常 $0\sim 20\%$)加えた。ある場合には、 Bi_2O_3 も同様に $0\sim 50\%$ の範囲で過剰に加えた。ターゲット処理を行う上で最も重要なステップは、焼成温度および焼結温度の設定であった。大まかにいうと、各種層状構造化合物に対する焼成温度は $700\sim 1600^\circ\text{C}$ の範囲であり、また、焼結温度は、各化合物に対する焼成温度よりも 100°C 高温であった。

【0023】層状構造酸化物のレーザアブレーションに用いるチャンバーの模式図は、図4に示されている。このプロセスは本質的に、基板材料上に噴射される固体ターゲットを用いたレーザ照射により、イオン化された材料のプルーム(plume)を生成することを伴う。その後、ターゲット材料からなる薄膜を原子レベルで基板上に成長させる。この目的には、UVエキシマレーザを用いるのが最も一般的である。ArF(193nm)、KrF(248nm)、KCl(222nm)、XeF(351nm)およびXeCl(308nm)といった組成の異なる各種ガスを用いることにより、レーザガスの波長およびそれによるエネルギーを調整することができる。KrF(248nm)は、薄膜堆積プロセス用に最も広く用いられるレーザガスである。なぜなら、このガスによれば、高エネルギーのレーザ出力が得られるからである。図4に示されているように、本発明によるある特定の実施の形態では、KrFレーザ(248nm)20は、 50cm UVグレードの平凸レンズ(焦点レンズ30)を用いて、回転する開始材料ターゲット28上に焦点合わせされた。入射ビームのエネルギーを $300\text{mJ/pulse}\sim 1000\text{mJ/pulse}$ の範囲、好ましくは 600mJ/pulse で変化させ、このレーザを $2\sim 500\text{Hz}$ の範囲の周波数、好ましくは 10Hz の周波数で動作させた。このビームを $15\sim 70^\circ$ の範囲の角度、好ましくは 45° の角度でターゲット28上へと入射させた。ターゲット28は、 $10\sim 13\text{rpm}$ の速度で回転させた。基板24の材料は、熱的に活性化された銀ペーストを用いてステンレス鋼製のブロック上に設置され、 $4\sim 5\text{cm}$ の間隔を設けてターゲットと平行に配置された。基板ホルダ

ー22もまた、ウェハの表面上への均一な堆積を確実に実現するために、同様に回転させた。この堆積は、ターゲットおよび基板を収容しているチャンバー26を、 $1\text{mTorr}\sim 100\text{Torr}$ の範囲内の圧力(好ましい酸素圧力は、 200mTorr である)に設定された基準圧に排気した後におこなわれた。これは、堆積材料を確実にかつ適正に酸化するために行った。典型的には、基板温度は、室温 $\sim 900^\circ\text{C}$ の範囲の温度に維持された。好ましい基板温度範囲は、 $700^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ である。ある場合には、膜を堆積した後、 $300^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ の範囲内の温度でアニーリングを行い、所望の強誘電体相を得た。

【0024】本発明のある特定の実施の形態では、エキシマレーザアブレーションプロセスを用いて、層状構造材料 $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{2-x})\text{O}_9$ ($0<x<2$)を堆積させた。このプロセスで用いたターゲットは、前述した従来の粉体加工法により製造された。基板は、RFマグネトロンスパッタリングによりPt底部電極(300nm)の層でコーティングされたMgO(100)とした。このPt(100)膜は、RFスパッタリングチャンバー内で、制御された条件下にMgO(100)基板上に成長させた。堆積条件は、 3nm/min の堆積速度を実現するために、基板温度= 700°C 、RF電力= 50W 、および空気ガス圧= 20mTorr とした。基板およびターゲットをそれぞれのホルダーに設置した後で、堆積チャンバー中に挿入した後、チャンバーを $10\sim 7\text{Torr}$ の基準圧になるように排気した。KrF(248nm)をレーザガスとして用い、パルスエネルギー 600mJ/pulse 、周波数 10Hz 、ターゲットー基板間の距離 5cm 、レーザ入射角 45° 、チャンバー内の酸素分圧 200mTorr 、および基板温度 700°C で堆積を行った。SBTN膜を厚さが 200nm になるように堆積した。RFスパッタ装置内でシャドウマスキングをおこなった後、円形Pt頂部電極(300nm)を強誘電体膜上に堆積し、プロトタイプウェハ上にいくつかのキャパシタを形成した。キャパシタの面積はそれぞれ、 $2.1\times 10^{-4}\text{cm}^2$ とした。

【0025】このようにして製造された強誘電体膜および強誘電体装置の品質についてテストした。強誘電体膜のミクロ構造、組成、および結晶相は、素子の特性を制御するのに決定的な要因である。可変角分光エリブソメトリ法を用いて、堆積した膜の厚さおよび屈折率を求めた。このようにして得られた屈折率の値を、バルクの場合の対応する値と比較することにより、膜の充填密度を良好に示す値が得られる。これらの膜のデルタおよびプサイ係数は、角度 70° 、 75° および 80° で測定された。次に、誘電体膜の実験式である、コーシーの分散関係を仮定することにより、厚さおよび屈折率を求めた。図5は、 $x=0.8$ に近い組成を有するSBTN膜について、波長の関数として屈折率および消光係数をプ

ロットしている。可視範囲では、これらの膜は、ほぼ2.0の屈折率を示す。この屈折率は、バルク形態の固溶体(ターゲット)で観測された値に近接しているので、良好な膜充填密度を表している。これは、堆積に用いたターゲットのもつ高い密度からの直接の帰結である。この技術により求められた膜の厚さは、200nmであった。XPS(X線光電子分光)により求められた膜の表面組成は、対応するターゲットの化学量論比に近かった。これは、膜を堆積するのに用いたフルエンスレベルが、多成分系酸化物中のいずれか1つの成分が優先して蒸発することのない非熱的アブレーション範囲にあったことを示している。このように、多成分系酸化物の堆積に際して組成を緊密に制御できるということは、レーザアブレーションプロセス独特の成果である。

【0026】堆積された膜の配向を調べるために、XRD(X線回折)を用いた。膜を成長させる間の所望の配向の発生は、膜および基板材料の格子パラメータ比によって決定的に制御される。c軸配向SBTN薄膜の場合、強誘電体単位胞(ユニットセル)の「a」パラメータに近い格子パラメータを有する基板材料を選択することが必要である。SBTN擬似正方晶単位胞の「a」パラメータ値は、0.389nmである。FCCのPtも、SBTN膜と同じ格子定数を有している。このことは、c軸に沿ってSBTN膜を望み通りに成長させるためには、その下層のPt膜を(100)配向で成長させる必要があることを表している。(100)Pt膜は、スパッタリングにより比較的低温(550℃~700℃)でMgO(100)基板上に堆積させることができる。MgOは、立方晶NaCl構造のかたちで結晶化し、FCC Ptとの間にはわずかに7.4%の格子不整合(格子パラメータ=0.421nm)しか示さない。よって、本願では、MgO(100)を基板材料として選択した。図6は、MgO(100)基板上に堆積されたPt膜のXRDパターンを示している。分析すれば、優位に散乱されているものは、(100)Ptに由来することがわかる。しかし、これらの堆積温度では、膜において検出される(111)散乱の量も少ない。また、ロッキングカーブスキャンによって、Pt(100)膜は、半値幅(FWHM)がわずか1.4で(図7)、試料の面上で高精度に配向することが実証される。図8は、MgO(100)/Pt(100)基板上に堆積されたSBTN薄膜の典型的なXRDスキャンを示している。図8に示されているスキャンは、組成が $x=0.8$ に近いSBTN膜についてのものである。(001)面からの散乱に関わるいくつかの目立った回折ピークが観測された。加えて、(115)相および(200)相からの程度の弱い回折ピークも見られた。これらの結果は、これらの強誘電体膜中に所望のc軸配向があることを明らかに示している。基板材料の性質を考慮すれば、SBTN膜をc軸に沿って成長させるのが望ましいが、

堆積種に高いエネルギーを付与するというレーザアブレーションプロセス本来の役割を無視することはできない。パルスレーザ堆積における堆積種の平均エネルギーは、典型的には、10~12eVである。この値は、マグネトロンスパッタリングや熱蒸着のようなその他の薄膜堆積技術に比べてはるかに高い。好ましい成長であるエピタキシャル成長の温度をこのようにして低くすることができる。なぜなら、このエネルギーの一部を、所望の相の再結晶化に用いることができるからである。

【0027】シャドウマスクを介して円形のPt対向電極を $2.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ の面積上に堆積した後、c軸配向膜の電気的特性を測定した。図9は、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{0.8}\text{Nb}_{1.2}\text{O}_9$ ($x=0.8$)膜のヒステリシス特性を示している。5Vの印加電圧で、ヒステリシスループは十分に飽和した。この組成の膜は、残留分極が $11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、抗電界が $45 \text{ kV}/\text{cm}$ であった。これらの膜の疲労のふるまいを、パルス発振器により入力された周波数1MHzの5V双極方形波信号を用いて求めた。図10に示されているように、これらの膜は、 10^9 テストサイクルまで全く疲労を示しておらず、このサイクルを行った後のヒステリシスループは、サイクルを行う前のものに似ていた(図11)。比較のために、同様に製造された $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 膜のヒステリシス特性を図12に示す。この場合、膜は、残留分極値が $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、抗電界が $40 \text{ kV}/\text{cm}$ 近傍であった。これらの膜の誘電率および誘電損失を、周波数の関数として測定した。 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{0.8}\text{Nb}_{1.2}\text{O}_9$ 膜についての結果は、図13に示されている。この組成による膜は、10kHzで誘電率314を示し、測定された周波数範囲では、ほぼ一定のタンジェント δ (誘電損失)値0.04を示した。また、これらの膜は、非常に低い抵抗率 $4 \times 10^{-13} \text{ ohm-cm}$ を示した。

【0028】SBTN固溶体からなるc軸配向薄膜について測定されたヒステリシスおよび誘電特性ならびに疲労のないふるまいは、本発明のプロセスによれば不揮発性ランダムアクセスメモリに応用するのに適した高品質な膜を提供できることを示している。所望の強いc軸配向を持たない膜について得られた以前の結果と、これらの特性とを比較すれば、残留分極の値には大差がないが、抗電界および抵抗率の値は著しく異なることがわかる。具体的には、抗電界の値は、 $20 \text{ kV}/\text{cm}$ だけ低い値($45 \text{ kV}/\text{cm}$)であり、膜の抵抗率は、c軸配向膜ではオーダーで1桁上がる値を示した。このように改善された特性をみれば、不揮発性メモリへの応用には、c軸配向膜を成長させるほうが望ましいことは明らかである。疲労のふるまいは、酸素空孔の移動およびさまざまな界面(例えば、電極/強誘電体界面)でのトラップが疲労の原因として着目された、以前に展開した欠陥トラップモデルを用いれば説明できる(I. K. YooおよびS. B. Desuによる Mat. Sci. Eng., B13, (199

2)、319; I. K. YooおよびS. B. DesuによるPhys. Stat. Sol., a133(1992)、565; S. B. DesuおよびI. K. YooによるJ. Electrochem. Soc., 140(1993)、2640を参照のこと)。副格子の中には揮発性成分が存在しない(それは、SBTN膜において強誘電特性を示す)ので、強誘電体材料を高温処理する間に、SBTN膜中に酸素空孔のような真性の欠陥が形成される傾向を緩和することができる。よって、強誘電体膜の疲労は、これらの欠陥形成を制御することにより制御される。

【0029】

【発明の効果】本発明のプロセスによる、SBTN固体からなるc軸配向薄膜について測定されたヒステリシスおよび誘電特性ならびに疲労のないふるまいは、不揮発性ランダムアクセスメモリに応用するのに適した高品質な膜を提供できることを示している。所望の強いc軸配向を持たない膜について得られた以前の結果と、これらの特性とを比較すれば、残留分極の値には大差がないが、抗電界および抵抗率の値は著しく異なることがわかる。このように改善された特性をみれば、不揮発性メモリへの応用には、c軸配向膜を成長させるほうが望ましいことは明らかである。

【0030】この様に本発明によれば、キャパシタ、不揮発性記憶装置、焦電性赤外線センサ、光学ディスプレイ、光学スイッチ、圧電トランスデューサおよび表面弾性波素子のようなさまざまな応用分野で有用な、強誘電体膜の堆積方法および強誘電体キャパシタ素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】強誘電体材料の典型的なヒステリシスループである。

【図2】典型的な強誘電体キャパシタの模式図である。

【図3】バッファ層を備えた強誘電体キャパシタの模式図である。

【図4】強誘電体材料を成長させるのに用いられるパルスレーザ堆積システムの模式図である。

【図5】c軸配向SBTN膜($x=0.8$)の屈折率および消光係数を波長の関数として示す図である。

【図6】MgO(100)基板上に堆積されたPt膜のXRDパターンを示す図である。

【図7】Pt膜において所望の強い(100)配向を示す、MgO(100)基板上に堆積されたPt膜のロックイングカーブスキャンを示す図である。

【図8】MgO(100)/Pt(100)基板上に堆積され、強い(001)配向を示すSBTN膜($x=0.8$)のXRDパターンを示す図である。

【図9】MgO(100)/Pt(100)基板上のc軸配向SBTN膜($x=0.8$)のヒステリシス特性を示す図である。

【図10】MgO(100)/Pt(100)基板上のSBTN膜($x=0.8$)について 10^9 サイクルまでの疲労のふるまいを示す図である。

【図11】サイクル終了後のSBTN膜($x=0.8$)のヒステリシス特性を示す図である。

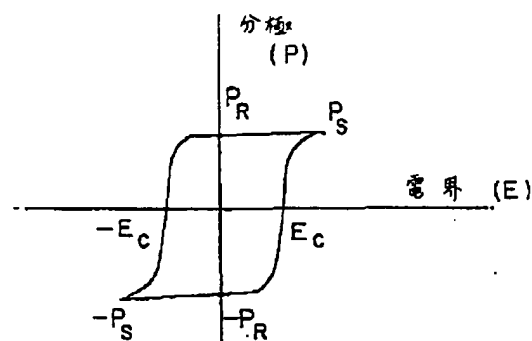
【図12】MgO(100)/Pt(100)基板上のc軸配向 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 膜のヒステリシス特性を示す図である。

【図13】c軸配向SBTN膜($x=0.8$)の誘電率および誘電損失を周波数の関数として示す図である。

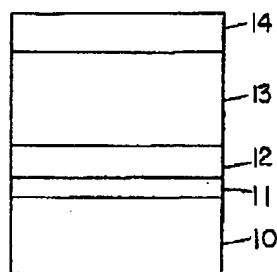
【符号の説明】

- 10 基板
- 11 中間テンプレート層
- 12 底部電極
- 13 強誘電体層
- 14 頂部電極
- 15 バッファ層
- 20 KrFレーザ
- 22 基板ホルダー
- 24 基板
- 26 チャンバー
- 28 ターゲット

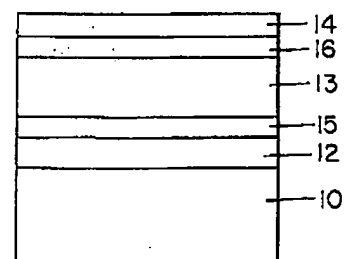
【図1】



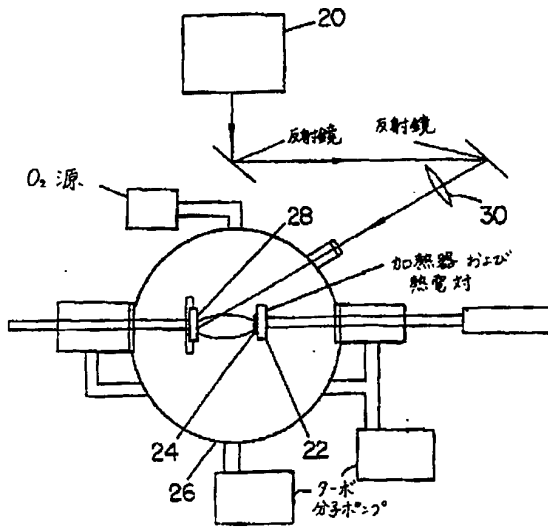
【図2】



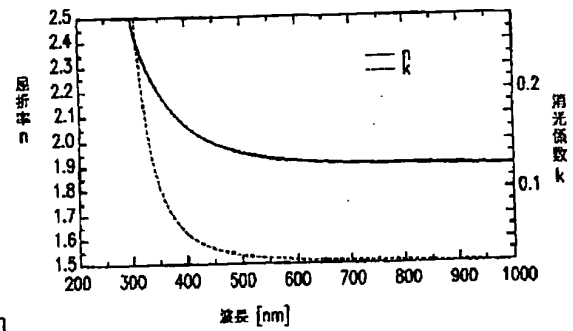
【図3】



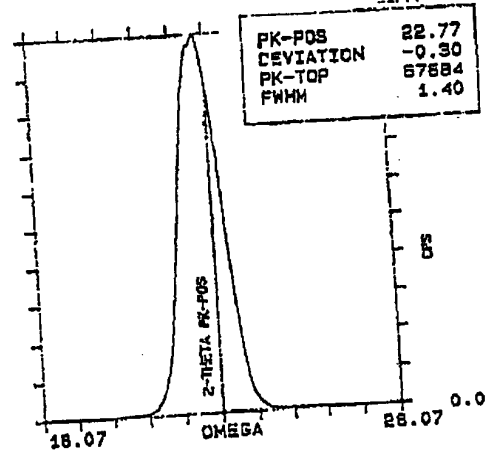
【図4】



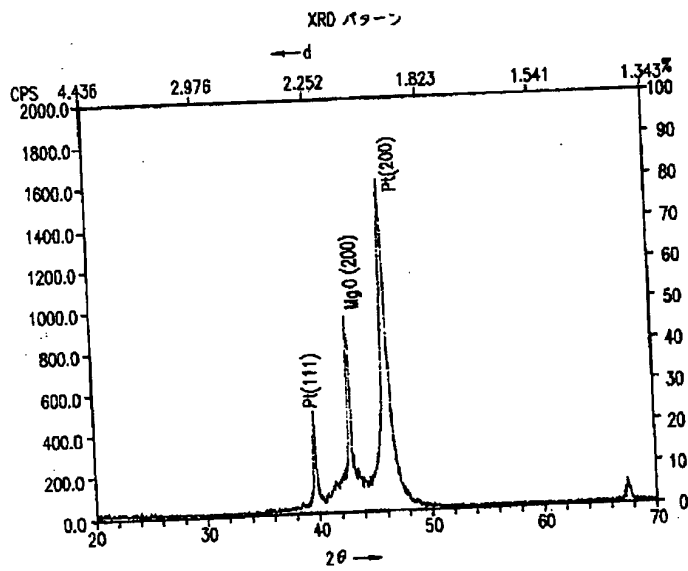
【図5】



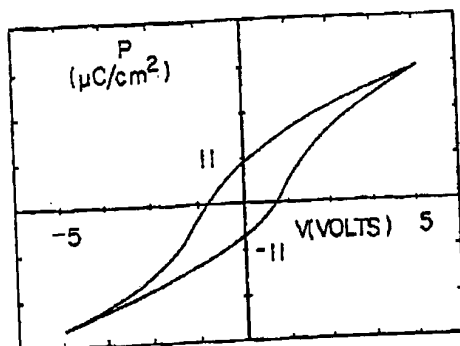
【図7】



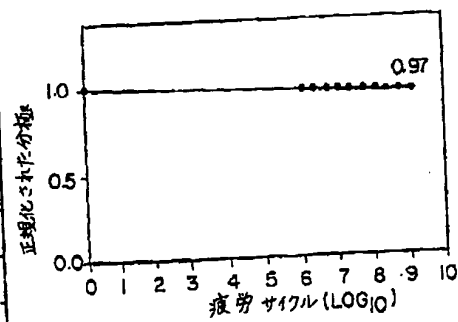
【図6】



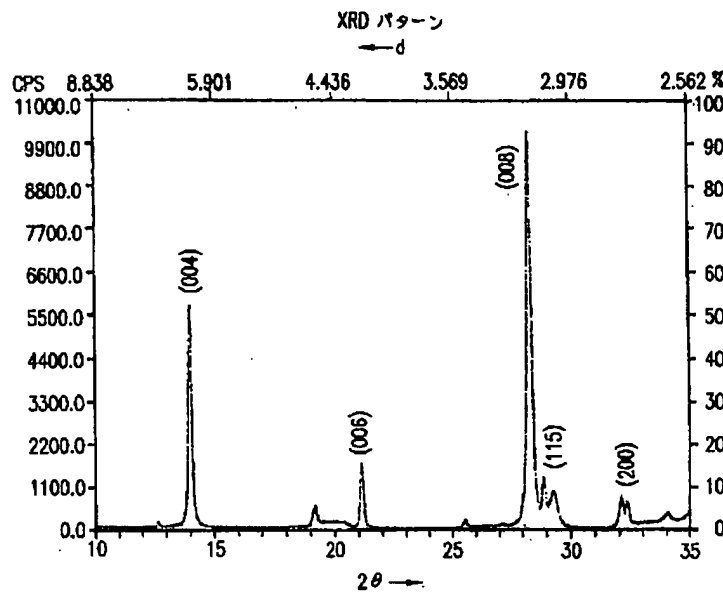
【図9】



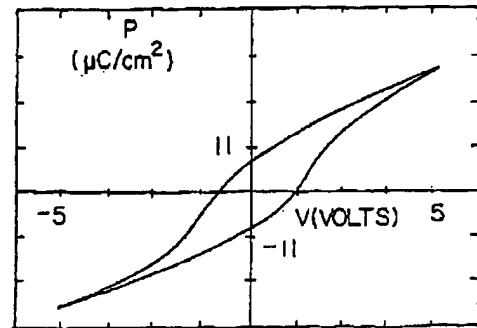
【図10】



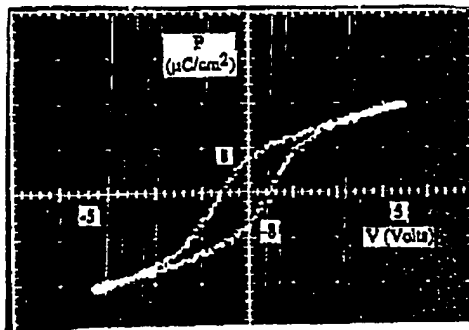
【図8】



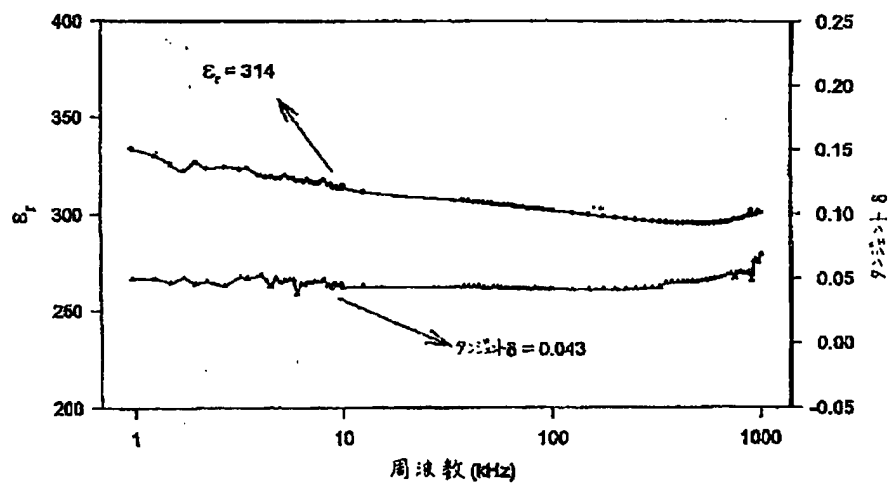
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 27/108
21/8242
21/8247
29/788
29/792
37/02
41/09
41/24

H 0 1 L	27/10	6 5 1
	29/78	3 7 1
	41/08	C
	41/22	A

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-017126

(43)Date of publication of application : 22.01.1999

(51)Int.Cl.

H01L 27/10
G02F 1/05
H01J 9/20
H01L 27/04
H01L 21/822
H01L 27/108
H01L 21/8242
H01L 21/8247
H01L 29/788
H01L 29/792
H01L 37/02
H01L 41/09
H01L 41/24

(21)Application number : 09-350891

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 19.12.1997

(72)Inventor : SESHU DESU
DILIPP BIJEI

(30)Priority

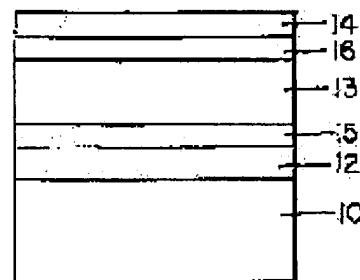
Priority number : 97 881418 Priority date : 24.06.1997 Priority country : US

(54) DEPOSITION OF FERROELECTRIC FILM AND FERROELECTRIC CAPACITOR ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To deposit an orientation-grown or epitaxially grown multilayered thin film of ferroelectric oxide with a high reliability by a method wherein a multilayered oxide film has a lattice parameter in the prescribed extent of a metallized layer.

SOLUTION: A thin bottom electrode 12 is deposited on a substrate 10 using either of a standard PVD process and a chemical process for thin film deposition and, if necessary, an intermediate template layer 11 is provided between the substrate 10 and the electrode 12, whereby the electrode 12 may be grown along a specified orientation. After that, 8 ferroelectric layer 13, which is a multilayered oxide layer, is deposited on the electrode 12 and a top electrode 14 is deposited on the layer 13 via a shadow mask, whereby some capacitors are formed on the wafer. In case of need, buffer layers 15 and 16 are respectively laminated additionally between the layer 13 and the electrode 12 and between the layer 13 and the top electrode 14. As a result, a high-quality multilayered thin film of ferroelectric oxide suitable to apply to a nonvolatile random access memory is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] So that it may be the deposition method of the ferroelectric film characterized by providing the following and a result to which grid mismatching is limited may be brought So that this metallization layer and this substrate may have the lattice parameter of predetermined within the limits, respectively and may bring a result to which grid mismatching is limited The deposition method of the ferroelectric film which this layer structure oxide deposits on a desired growth direction when this layer structure oxide has the lattice parameter of this predetermined within the limits of this metallization layer. The process which deposits a metallization layer on a substrate. The process which deposits a layer structure oxide on this metallization layer.

[Claim 2] The deposition method of a ferroelectric film according to claim 1 that the aforementioned substrate is MgO deposited on silicon, and the aforementioned metallization layer is Pt, and the aforementioned layer structure oxide is SBTN.

[Claim 3] the substrate which consists of MgO (100), and the 1st electrode which consists of Pt (100) deposited on this substrate -- this -- a ferroelectric capacitor element equipped with the SBTN film which is a SBTN film deposited on the 1st electrode, and has c axis orientation, and the 2nd electrode deposited on this SBTN film

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Especially this invention relates to the manufacture method of the thin film ferroelectric layer structure oxide by epitaxial / orientation growth about the deposition method of a ferroelectric film, and a ferroelectric capacitor element.

[0002]

[Description of the Prior Art] Ferroelectric material can be characterized [first] by having spontaneous polarization, and the direction of polarization can be reversed by electric field. In addition, such material presents a capacitor, a dielectric resonator, a heat sensor, a transducer, an actuator, non-volatile memory, an optical waveguide and the peculiar dielectric characteristics applied to a variety of equipments like a display, a piezo-electric property, and an electro-optics property. However, in order to apply to such various equipments, it is effective by manufacturing ferroelectric material with a thin film gestalt to utilize such various properties and to increase the flexibility of a design of a diaphragm structure. Moreover, the orientation in the film with which the ferroelectric crystal has the anisotropy and originally deposited it may have influence strong against the property. Therefore, what is necessary is just to control crystal orientation carefully in a ferroelectric thin film, in order to acquire the property in which reappearance required to apply to various equipments is possible. In addition, it is also required to use the thin film deposition technology in which orientation demanded by the ferroelectric film can be realized. Furthermore, it is also possible to grow up a single crystal epitaxial film by depositing a film under the controlled conditions on a crystalline substrate material which has a lattice parameter near the membranous lattice parameter which should be grown up.

[0003] Although various deposition technology by present has been used in order to grow up the film by which orientation was carried out, or an epitaxial film, the technology of growing up the film which has a desired property at low temperature comparatively is still in the stage in the middle of research. Therefore, in order to attain this purpose, some technology is being developed at present. Generally, thin film deposition technology can roughly be classified into the following two categories. Namely, (1) physics vapor growth (PVD) and (2) chemical process ("The Materials Science of Thin Films") Milton Ohring, Academic Press, 1992; S.L.Swartz, IEEE Transactions on Electrical Insulation, 25 (5), 1990, 935; It is two which refers to S.B.Krupanidhi, J.Vac.Sci.Technol.A, 10 (4), 1992, and 1569. This chemical process is classified into two more subgroups. That is, it is two, a chemical vapor deposition and a wet chemical process including sol gel and organic-metal decomposition (MOD). The ferroelectric thin film deposition methods most generally in PVD technology used are electron ray vacuum evaporation, rf diode sputtering, rf magnetron sputtering, dc magnetron sputtering, ion beam sputtering, a molecular beam epitaxy, and laser ablation. As thin film deposition technology, the sol gel process and the MOD process have spread. Those processes are because it is easy. Moreover, according to those processes, a molecule is uniform, the rate of sedimentation is quick, a throughput is high, and it excels in composition control, and the advantage that main costs are also cheap is acquired (since a vacuum is not required). However, since there are a problem of the degree of perfection of the film under after [deposition] annealing and a problem of the danger of contamination in the case of a ferroelectric thin film, with a semiconductor process, the problem of being incompatible etc. receives restrictions. According to CVD technology, the film excellent in homogeneity is obtained, composition control is easy, both membranous density and rate of sedimentation are high, level difference covering nature is also very good, and, moreover, various advantages that a large-scale process is possible are acquired. However, selection of a suitable precursor (precursors) is a very important problem, and is also determining reaction temperature required for deposition. And in following the complicated composition seen typically especially on ferroelectric material, the chemical operation included in this process (for example, organic metal CVD) has a very complicated thing. The physical vapor-growth process, especially the sputtering process have been used for research of thin film deposition. According to PVD technology, the clear

advantage that both purity and cleanliness are high, and it is compatible with a semiconductor integrated circuit process by the dry process is acquired. A high quality (it excels in the homogeneity on composition and a microstructure) film can be deposited on a large area now by having developed the method (rf magnetron sputtering, reactive sputtering using two or more target elements, ion beam sputtering, etc. occurring, if some examples are given) by the process which progressed more in recent years. In the PVD technology based on plasma, it is possible by using ion BOMBA of an intrinsic kind or an exogenous kind during membranous growth to reduce the growth temperature of the film in a desired phase. Laser ablation is the newly developed PVD technology, and the great expectation as technology which deposits a stoichiometry-multicomponent system ferroelectric thin film at low growth temperature comparatively is applied. However, a throughput is low, the rate of sedimentation is slow, it is necessary to make temperature of annealing after deposition high, and the cost of equipment also has the fault of being high in PVD. All of the technology expressed above can be used for growing epitaxially or orientation growing up a thin film. However, about epitaxial growth, liquid phase epitaxy, vapor phase epitaxy, and a process like a molecular beam epitaxy are used widely.

[0004] although how many technology has been used in order to manufacture various ferroelectric elements like a pyroelectricity detector, an ultrasonic sensor, a surface acoustic wave device, and various electro-optics elements the effect is proved [elements], the thing used as the greatest stimulus to ferroelectric thin film research activities in recent years is the big need to commercialization of non-volatile memory. As mentioned above, ferroelectric material is characterized by having the spontaneous polarization which can be reversed by reversing impressed electric field. Polarization in this material shows a hysteresis according to the impressed electric field. That is, in zero electric field, as shown in drawing 1, stable 2 polarization state, +PR, or -PR exists similarly. Since it has such a feature, the bistable element which has electrically the ferroelectric capacitor (metal-ferroelectric-metal) structure which can be reversed is realized. It is possible to encode either of these two states as "1" or "0" in a computer memory, and since the electric field (power) from the outside are not needed in order to maintain this state of an element, it can be considered that this element is a nonvolatile storage. In order to switch this state of an element, the threshold electric field (anti-electric field) exceeding +EC or -EC are required. In order to make required applied voltage low, it is necessary to process ferroelectric material with the gestalt of a thin film. True nonvolatile random access storage is obtained by integrating a ferroelectric thin film capacitor in existing VLSI (refer to J.F.Scott and Science by C.A.Paz de Araujo, 246, (1989), and 1400-1405). A ferroelectric RAM (FRAM) has various advantages that early and operating voltage are [switching speed] low (less than [5V]), and moreover it is [an operational temperature range is wide and] excellent in a radiation resistance, nonvolatile. Furthermore, since a ferroelectric thin film, an electrode, and a passivation layer can be deposited within the small equipment arranged independently, change of what does not need to add them to VLSI manufacture of Si by the present online system, or GaAs, either. Theoretically, finally some FRAMs can replace the memory (EEPROM) only for read-out possible [the static RAM (SRAM) in a cache memory, the dynamic RAM (DRAM) in main system memory and electric elimination in a look-up table], and programmable, if other applications are given.

[0005] Although big potential possibility is obtained by nonvolatile RAM by using a ferroelectric thin film, it is the problem of serious degradation of the defatigation which has a bad influence on the life of a ferroelectric element, a leakage current, aging, etc. which is the big hindrance of commercialization. The common cause of degrading the property of a ferroelectricity oxide is that a defect like an oxygen hole exists in material. If the problem of defatigation is taken into consideration, when polarization will be reversed, you should note the point that a ferroelectric loses some of the polarization. This phenomenon is known as defatigation degradation and is one of the main obstacles which check formation of a high quality ferroelectric thin film. After "reducing" the hysteresis loop for defatigation and passing through many cycles finally, it becomes difficult to distinguish "0" from "1" in storage, and the efficiency of storage falls. the cause (it Desu(s) I.K.Yoo and S.B. --) which defatigation generates Mat.Sci.and Eng., B13, (1992), 319; S.B.Desu and I.K.Yoo, J.Electrochem.Soc., 140, (1993), and L133 -- referring to -- The trap of them is sometimes carried out [the relative movement of an oxygen hole, and / both] to an electrode / ferroelectric interface (and/or, the grain boundary and a domain boundary). These defects are generated during processing of a ferroelectric (it had desired ferroelectric phase) film. Under the alternating current electric field (it is required in order to generate reversal of polarization) impressed from the outside, as a result of an electrode / ferroelectric interface becoming unstable, an oxygen hole tends to move toward the interface. Finally, the trap of these defects is carried out to an interface, and they bring about a structural damage. For this reason, a result lost by polarization in material is brought.

[0006] In order to conquer the problem of defatigation or other degradation, there are two possible solutions. The 1st solution is weakening the inclination which carries out a trap by changing the property of an electrode / ferroelectric interface. It is used in order that the multilayer electrode structure using a ceramic electrode like RuO₂ which can minimize the trap of an oxygen hole may minimize the problem of defatigation in a ferroelectricity oxide (refer to

Desu's and others U.S. Pat. No. 5,491,102, and "Multilayer Electrodes for Ferroelectric Devices"). The 2nd solution is accompanied by control of defect density. Exogenous point defect concentration can be minimized by reducing high impurity concentration or performing compensation of impurities. Doping of La and Nb is known by compensating a hole as technology which makes low defatigation speed of the PZT thin film on Pt electrode (refer to Mat.Res.Soc.Symp. by S.B.Desu, D.P.Vijay, and I.K.Yoo, 335 (1994), and 53). That defective formation energy essentially chooses a high compound as a policy for minimizing intrinsic defective concentration, for example or choosing the compound which does not have a volatile component into the sub-lattice which presents strong dielectric characteristics are mentioned. Therefore, as another policy for conquering the problem of defatigation or other degradation, using the ferroelectric compound which does not contain a volatile component is mentioned into the sub-lattice which presents strong dielectric characteristics. Many layer structure ferroelectricity oxides which fulfill such adoption criteria are known.

[0007] The compound of a large number expressed with general formula $(\text{Bi } 2\text{O}_2)_{2+}(\text{Mn}-1\text{RnO}_{3n+1})_{2-}$ in a layer structure group (here) $\text{M}=\text{Ba}$, and Pb , Sr , Bi , K or Na -- it is -- $n=2$, and 4 or 5 -- it is -- $\text{R}=\text{Ti}$, and Nb or Ta -- it is -- having a ferroelectricity is known (it Solids(es) J.Phys.Chem. by E.C.SubbaRao --) 23 (1962) 665; Arkiv Kemi by B.Aurivillius, 1 [54] (1949) 463; J.Chem.Phys. by E.C.SubbaRao, 34 [2] (1961) 695; Refer to G.A.Smolenski, V.A.Isupov and Fiz Tverdogo Tela by A.I.Agranovskaya, 3 [3], (1961), and 895. These compounds have false tetragonal symmetric property, and have the structure to which a unit (unit lattice) like the perovskite set to MRO_3 carried out the laminating of the composition on a title between Bi_2O two-layer along with the c axis of a false tetragonal phase. A majority of these compounds do not contain a volatile component at all in the sub-lattice which presents spontaneous polarization. The problem of degradation, such as defatigation by the inclination for a defect like an oxygen hole to be formed, and it, can be carried out in this way, and can be eased.

[0008] Generating spontaneous polarization along with both an a -axis and c axis is known for such material. Spontaneous polarization is brought to the field of these layers when a layer like a perovskite which consists of RO_6 octahedron exists. In the direction in alignment with c axis, the continuity of a layer like a perovskite is disrupted by existence of a layer ($\text{Bi } 2\text{O}_2$). However, since it is observed, as for the spontaneous polarization which still met c axis, it turns out that the layer ($\text{Bi } 2\text{O}_2$) has also participated in the synergistic phenomenon which becomes the basis on which such material has a ferroelectricity. However, the spontaneous polarization measured along with the a -axis differs from the spontaneous polarization measured along with c axis mutually. As a layer structure ferroelectric which presents the gestalt of bulk, and the gestalt of a thin film and by which the property was fully evaluated there is $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Appl.Phys.Lett. by S.E.Cummins and L.E.Cross --) Refer to Appl.Phys.Lett. by 10 and (1967) 14; N.Maffei and S.B.Krupanidhi, 60 (6), (1992), and 781. Depending for spontaneous polarization and the anti-electric field in this material on orientation greatly is known. The polarization vector inclines at the small angle (4 times) toward a - b plane. Thereby, along with an a -axis, as for one, the two different polarization moments are brought about along with c axis, as for another. A c axis orientation film shows low polarization and a low EC value to an a -axis orientation film showing big polarization and big EC (anti-electric field) value typically. It is accordant to ** to think that such behavior is characteristic of many mixed bismuth ferroelectricity oxides. Therefore, in case it applies to nonvolatile RAM, it is desirable to grow up the film of a layer structure oxide along with c axis. Therefore, it is necessary to make low switching voltage impressed to the material of given thickness. However, the remanence and the value of anti-electric field in alignment with c axis must be satisfying the requirements at the time of applying to non-volatile memory. Moreover, growth technology should provide the device with a quality film with which degradation becomes the minimum. Below, the result investigated about growth of 2 (TaxNb 2-x)Oc axis orientation SrBi_9 film (SBTN film) (however, $0 < x < 2$) is reported. The strong dielectric characteristics of the SBTN thin film grown up without desirable c axis orientation before were reported. The result that the strong dielectric characteristics of such material are good ($\text{PR}; 11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $\text{EC}=65 \text{ kV}/\text{cm}$), and resistivity is high ($5 \times 10^{-12} \text{ ohm-cm}$) and behavior without defatigation is carried out was obtained, and it was shown that it is the strong candidate who applies to non-volatile memory. However, since polarization and the value of anti-electric field which were acquired did not have specific desirable orientation, they were the combination of a -axis polarization and c axis polarization. If these films are grown up in a desirable form along with c axis, it will be expected that these properties (especially anti-electric field and resistivity) improve further.

[0009] Extensive research has been performed that a ferroelectric film should be conventionally grown epitaxially on an oxide substrate by various methods. The method of growing up PLZT on sapphire by rf magnetron sputtering if some examples are given, How to grow up KNbO_3 on MgO by ion beam sputtering, How to grow up BaTiO_3 on MgO by pulse laser ablation, How to grow up PbTiO_3 on SrTiO_3 by MOCVD, there is a method of growing up LiNbO_3 on sapphire by sol gel etc. (it Adachi(s) H. --) 11 Jpn.J.Appl.Phys.22 by T.Kawaguchi, M.Kitabatake, and K.Wasa, Suppl.22-2, 1983; M.S.Ameen, T.M.Grattenginer, S.H.Rou, H.N.aluminum-Shareef, K.D.Gifford, O.Auchiello and

A.I. 65 Mat.Res.Soc.Symp.200 by Kingon, 1990; 2762 J.Mater Res.5 by M.G.Norton and C.B.Carter, 1990; M.de Keijser, G.J.Dormans, J.F.Cillessen, D.M.de Leeuw and H. 2636 Appl.Phys.Lett.58 by W.Zandbergen, 1991; Refer to Mater.Lett.10 by K.Nashimoto and M.J.Cima, and 348 and 1991. Most of these researches make the perovskite type ferroelectric applicable [main] to research, and it is not considered an old place that a layer structure oxide is a strong candidate for applying to a ferroelectric element. However, the attempt which uses Bi₄Ti₃O₁₂ which is layer structure material as a gate material of the transistor applied to switching memory is also made (refer to 499-504 pages in S.Y.Wu, IEEE Transactions on Electron Devices, and August, 1974). There is also an example which grew this material epitaxially on the SrTiO₃ substrate (refer to Appl.Phys.Lett.57 by A.Inam; X.D.Wu by R.Ramesh, K.Luther, B.Wilkerns, D.L.Hart, E.Wang, and J.M.Tarascon, and T.Vankatesan, and 1505 and 1990). However, since these elements showed degradation at an early stage, they were unsuitable for applying to memory (refer to Ferroelectrics by S.Y.Wu, 1976 or 11 volumes, and 379-383 pages). It is thought that there is no example which succeeded in development of a utilizable device using the layer structure oxide because the quality thin film which consists of such a material cannot be deposited.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem that it was more useful than before in a capacitor, a nonvolatile storage, a pyroelectricity infrared sensor, an optical display, an optical switch, a piezoelectric transducer, and various applicable fields like a surface acoustic wave device, and the method of depositing the quality layer structure oxide ferroelectric thin film by which epitaxial growth or orientation growth was carried out with high reliability was offered occurred.

[0011] It is made in order that this invention may solve the above-mentioned technical problem, and it aims at offering the reliable deposition method for manufacturing the layer structure oxide ferroelectric thin film which grew [which grew epitaxially and orientation-grew] epitaxially of conquering the defatigation in non-volatile memory, a leakage current, and the problem of various degradation like aging.

[0012]

[Means for Solving the Problem] So that the method of depositing the ferroelectric film by this invention may include the process which deposits a metallization layer on a substrate, and the process which deposits a layer structure oxide on this metallization layer and a result to which grid mismatching is limited may be brought So that this metallization layer and this substrate may bring a result to which it has the lattice parameter of predetermined within the limits, respectively, and grid mismatching is limited By having the lattice parameter of this predetermined within the limits of this metallization layer, this layer structure oxide attains the above-mentioned purpose, when this layer structure oxide accumulates on a desired growth direction.

[0013] The aforementioned substrate may be MgO deposited on silicon, and the aforementioned metallization layer may be Pt, and the aforementioned layer structure oxide may be SBTN.

[0014] or the substrate which consists of MgO (100) and the 1st electrode which consists of Pt (100) deposited on this substrate -- this -- it is the SBTN film deposited on the 1st electrode, and the above-mentioned purpose is attained by offering a ferroelectric capacitor element equipped with the SBTN film which has c axis orientation, and the 2nd electrode deposited on this SBTN film

[0015] An operation is explained below.

[0016] In the method of depositing the ferroelectric film by this invention, the material of a layer structure oxide is 2 (Bi₂O₂)+(Mn-1RnO_{3n+1})₂- preferably. It is M=Ba, and Pb, Sr, Bi, K or Na, and is n= 2, and 4 or 5 here, and they are R=Ti, and Nb or Ta. Substrate material is the silicon wafer (RuOx/SiO/SiO₂/Si) coated with MgO/Pt, Pt/Ti/SiO₂/Si, and RuOx, sapphire, or MgO preferably. The metallization material in an element is Pt, MOx (it is here and they are M=Ru, Ir, Rh, Os, etc.), YBCO (yttrium-oxide barium copper), LSCO (cobalt acid lanthanum strontium), and Au, Pd, aluminum or nickel preferably. It becomes possible to offer the reliable deposition method for manufacturing the layer structure oxide ferroelectric thin film which grew [which grew epitaxially and orientation-grew] epitaxially of conquering the defatigation in non-volatile memory, a leakage current, and the problem of various degradation like aging, using such material. Moreover, the deposition method by this invention is useful in a capacitor, a nonvolatile storage, a pyroelectricity infrared sensor, an optical display, an optical switch, a piezoelectric transducer, and various applicable fields (however, it does not pass over these for some examples, and they do not necessarily have the intention of limitation) like a surface acoustic wave device.

[0017]

[Embodiments of the Invention] Epitaxy points out forming the single crystal film extended on a crystalline substrate. According to the degree of the grid mismatching between a film and a substrate, the epitaxy of two different types is distinguishable. Gay epitaxy points out the case where a film and a substrate consist of the same material. In this case, since a difference is not looked at by the lattice parameter of a film and substrate material, there is no interface joint

distortion. On the other hand, although a film consists of a different material and a hetero epitaxy has a lattice-parameter value near a membranous lattice-parameter value, it points out growing up a single crystal film on the substrate which produces mismatching inevitably [a membranous lattice-parameter value]. An epitaxial film may be unable to be grown up if the grid mismatching between a film and a substrate is large. However, if suitable thin film deposition technology is still used, it is possible to grow up the polycrystal film which has strong desired orientation on the one or more crystal faces on a substrate. Moreover, in a certain case, even if, even if a lattice parameter can be equal or it has taken close adjustment, growth conditions may not make it possible to grow up an epitaxial film on a substrate. However, it is possible to form the film which has strong desired orientation also under such conditions. The film which has strong desired orientation can also offer directive property required to apply to a device. The membranous deposition method and the property of substrate material do the serious control for the property (orientation) of the film obtained.

[0018] If the method of depositing an epitaxial film is roughly divided, it can be classified into liquid phase epitaxy (LPE), vapor phase epitaxy (VPE), and a molecular beam epitaxy (MBE). LPE is accompanied by settling a crystal film from a supersaturation melt to up to a parent substrate. This parent substrate acts also as a physical support plate of hetero structure also as a template of epitaxy. Vapor phase epitaxy is essentially the same as a CVD process, and membranous growth is performed to the bottom of the controlled condition. A molecular beam epitaxy is accompanied by controlling precisely the single crystal substrate material arranged in a high precision, and carrying out vacuum evaporatio~~no~~ within the system of an ultra-high vacuum, in order to make a desired epitaxial film generate. The laser ablation process is used for growing up a several layers single crystal multicomponent system oxide film recently. All of the PVD process and chemical process which were mentioned above in such technology and the row can use a film for growing epitaxially/orientation growing up.

[0019] The following indications explain the manufacture method of such a quality layer structure oxide thin film by which epitaxial / orientation growth was carried out that it is applicable to a device. this application specification associates and explains the process of this invention to various devices. Having succeeded in manufacture of such orientation with it that the process by this invention can apply to a device / epitaxially grown layer structure oxide film [quality] The layer structure ferroelectric material (namely, $2\text{OSrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9(\text{SBT})\text{-SrBi}_2\text{Nb}_9(\text{SBN})$ solid solution) of a specific class is used. It proves by explaining the gestalt of specific operation of this invention (namely, laser ablation) in the context of manufacturing a certain specific ferroelectric equipment (namely, ferroelectric capacitor applied to non-volatile memory). The gestalt of specific operation shown in this application drawing and this application specification is merely mentioned as an example, and it emphasizes that this invention is limited by only the aforementioned claim.

[0020] With the gestalt of the operation of a certain specification by this invention, the c axis orientation thin film which consists of SBTN was grown up on the $\text{MgO}(100)/\text{Pt}(100)$ substrate by the excimer laser ablation method. The unique effect that very good stoichiometry control can be done to a multicomponent system oxide film with this technology is acquired. It has succeeded in in situ deposition of a multicomponent system high-temperature superconductivity nature oxide thin film using this technology. moreover, this technology since then it is attractive especially (it Venkatesan(s) D.Dijkkamp and T. --) Refer to Appl.Phys.Lett. by X.D.Wu, S.A.Saheen, N.Jisrawi, Y.H.Min-Lee, W.L.Mclean, and M.Croft, 51, (1987), and 619. This technology uses semiconductor technology for, and can generate a multicomponent system constituent, and it has the advantage that extensive and various material can be deposited in a latus pressure range.

[0021] The ** type view of a ferroelectric capacitor whose ferroelectric material is a layer structure oxide is shown in drawing 2 . A ferroelectric capacitor is formed on the substrate material 10 in which is 2 silicon-oxide layers by which the laminating was carried out on MgO , silicon, and the silicon chip, gallium arsenide, sapphire, etc., and it deals. Of course, you may form a complicated integrated circuit by considering as the layer structure which has the various circuit elements formed in the substrate 10 on the silicon chip which has 2 silicon-oxide layers, a polysilicon contest layer, the silicon layer by which the ion implantation was carried out. On a substrate, the thin bottom electrode layer 12 is deposited using either a standard PVD process or the chemical process for thin film deposition mentioned above. The material of a bottom electrode is a superconductivity nature oxide like a metal like Pt, Au, Pb, or Pd, a conductive oxide (it is here and they are $\text{M}=\text{Ru}$, and Rh, Ir, Os or Re) like MO_x ($0 < x < 2$), a conductive nitride like TiN and ZrN or $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{calcium}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, and it deals in it. If required, you may grow up a bottom electrode along a specific direction by forming the middle template layer 11 between a substrate and a bottom electrode. Then, the ferroelectric material 13 which is a layer structure oxide is deposited on a bottom electrode according to the process of this invention mentioned later. Then, after forming an electrode directly on a required field, or once depositing this material on the whole surface of a ferroelectric film and masking appropriately by depositing the top electrode material 14 through a shadow mask, some capacitors are formed on a wafer by using either of the standard VLSI etching

processes, such as reactive ion etching, wet etching, ion milling, and plasma etching, and *****ing. A top electrode material may be the same as the material used for the bottom electrode also here, and a material another type is sufficient as a material equivalent to the material or them which were mentioned above. When required, as shown in drawing 3, between a ferroelectric layer and a bottom electrode and between a ferroelectric layer and a top electrode, buffer layers 15 and 16 may be added, respectively, and may carry out a laminating.

[0022] This process can be begun from manufacture of the target material (source) deposited first. Target material is manufactured using either the conventional fine-particles processing method or the bulk compound manufacture method in which use like a coprecipitation method is possible. With the form of operation of a certain specification, the multicomponent system oxide or multicomponent system carbonate contained in a layer structure compound was used through the ball of a zirconia or an alumina in an organic solution like a methanol, and it mixed in the conventional ball mill. A target fine-particles-like material was formed by drying the organic solution at an elevated temperature, calcinating, and completing the reaction between [various] elements. Then, what is known as the "green body" was formed using the mechanical press by pressing the fine particles in a circular die under the conditions of high pressure and a room temperature. The green body was sintered, combination of the fine-particles particle in the green body was promoted, and the mechanical integrity of target material has been improved by it. As an example, the solid solution (SBTN) of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ - $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ which is target material was manufactured by mixing the fine particles of SrCO_3 , Bi_2O_3 , Ta_2O_5 , and Nb_2O_5 measured according to the stoichiometry in the conventional ball mill, using a methanol as a solution, using the ball of the alumina between 6 hours as a tumbling media. Then, mixed fine particles were dried at 150 degrees C among the drying furnace for 3 hours, and alcohol was removed. Then, baking of the mixed fine particles was carried out at 1000 degrees C among the core-box furnace for 1 hour (inside of air), and the reaction was completed. Furthermore, the calcinated fine particles were pressed under pressure 10,000psi and the conditions of a room temperature among the circular die which has the bore of 1 inch, and the green target was formed. Then, sintering of the green target of SBTN material was carried out at 1100 degrees C among the core-box furnace for 1 hour (inside of air), and the target material of the purpose for ablation was formed. The first fine particles were mixed during processing of almost all target material according to the stoichiometry. The exception was the compound of Pb base. In order to compensate the volatility of PbO , PbO was added superfluously (usually 0 - 20%). In a certain case, Bi_2O_3 was similarly added superfluously in 0 - 50% of range. The step most important when performing target processing was a setup of burning temperature and sintering temperature. When said roughly, the range of the burning temperature to various layer structure compounds was 700-1600 degrees C, and sintering temperature was 100-degree-C elevated temperature from the burning temperature to each compound.

[0023] The ** type view of a chamber used for the laser ablation of a layer structure oxide is shown in drawing 4. It is accompanied by this process essentially generating the plume (plume) of the material ionized by the laser radiation using the solid-state target injected on substrate material. Then, the thin film which consists of target material is grown up on a substrate on atomic level. It is most common for this purpose to use UV excimer laser. The wavelength of laser gas and the energy by it can be adjusted by using the various gas by which composition, such as ArF (193nm), KrF (248nm), KCl (222nm), XeF (351nm), and XeCl (308nm), differs. KrF (248nm) is laser gas most widely used for thin film deposition processes. It is because the laser output of a high energy is obtained according to this gas. With the form of the operation of a certain specification by this invention, focusing of the KrF laser (248nm) 20 was carried out on the rotating start material target 28 using the plano-convex lens (focal lens 30) of 50cmUV grade as shown in drawing 4. the energy of an incident beam -- the range of 300 mJ/pulse - 1000 mJ/pulse -- it changes by 600 mJ/pulse preferably -- making -- this laser -- the frequency of the range of 2-500Hz -- it was made to operate on the frequency of 10Hz preferably this beam -- the angle of the range of 15-70 degrees -- incidence was preferably carried out to up to the target 28 at the angle of 45 degrees The target 28 was rotated at the rate of 10 - 13rpm. The material of a substrate 24 was installed on the block made from stainless steel using the silver paste activated thermally, prepared the interval of 4-5cm, and has been arranged at a target and parallel. The substrate electrode holder 22 was similarly rotated, in order to realize certainly uniform deposition of a up to [the front face of a wafer]. This deposition was performed after exhausting the chamber 26 which has held the target and the substrate to the standard pressure set as the pressure (the desirable oxygen pressure force is 200mTorr) of 1mTorr - 100Torr within the limits. This went deposition material to the well which oxidizes certainly and proper. Typically, substrate temperature was maintained by the temperature of the range of room temperature -900 degree C. A desirable substrate temperature requirement is 700 degrees C - 800 degrees C. After depositing a film, in a certain case, annealing was performed at the temperature within the limits of 300 degrees C - 900 degrees C, and the desired ferroelectric phase was obtained to it.

[0024] The layer structure material $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{2-x})\text{O}_9$ ($0 < x < 2$) was made to deposit with the form of the specific operation with this invention using an excimer laser ablation process. The target used in this process was manufactured by the conventional fine-particles processing method mentioned above. The substrate was set to MgO (100) coated

with the layer of Pt bottom electrode (300nm) by RF magnetron sputtering. This Pt (100) film was grown up into the bottom of the controlled condition on the MgO (100) substrate within RF sputtering chamber. Deposition conditions were set to substrate temperature = 700 degree C, RF power = 50W, and air gas pressure = 20mTorr in order to realize the rate of sedimentation of 3 nm/min. After installing a substrate and a target in each electrode holder and inserting into a deposition chamber, the chamber was exhausted so that it might become the standard pressure of 10⁻⁷Torr. It deposited at oxygen tension 200mTorr in the distance of 5cm between pulse-energy 600 mJ/pulse, the frequency of 10Hz, and a target-substrate, the laser incident angle of 45 degrees, and a chamber, and the substrate temperature of 700 degrees C, using KrF (248nm) as laser gas. The SBTN film was deposited so that it might be thin to 200nm. After performing shadow masking within RF sputtering system, the circular Pt top electrode (300nm) was deposited on the ferroelectric film, and some capacitors were formed on the prototype wafer. Area of a capacitor was set to 2.1x10 to 4 cm², respectively.

[0025] Thus, it tested about the quality of the manufactured ferroelectric film and ferroelectric equipment. The microstructure of a ferroelectric film, composition, and a crystal phase are factors decisive although the property of an element is controlled. good deflection -- a spectrum -- it asked for the membranous thickness and the membranous refractive index which were deposited using the ellipsometry method. Thus, the value which shows membranous pack density good is acquired by comparing the value of the obtained refractive index with the value to which it corresponds in bulk. The delta and PUSAI coefficient of these films were measured at the angle of 70 degrees, 75 degrees, and 80 degrees. Next, it asked for thickness and the refractive index by assuming Cauchy's dispersion relation which is the empirical formula of a dielectric film. Drawing 5 is plotting the refractive index and the quenching coefficient as a function of wavelength about the SBTN film which has composition near $x = 0.8$. In the visible range, these films show about 2.0 refractive index. Since this refractive index is close to the value observed by the solid solution (target) of a bulk form, it expresses good film pack density. This is a direct conclusion from the high density which the target used for deposition has. The thickness of the film called for by this technology was 200nm. Surface composition of the film called for by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) was close to the stoichiometry of a corresponding target. This shows that the fluence level used for depositing a film suited the un-thermal ablation range in which any one component in a multicomponent system oxide has priority, and does not evaporate. Thus, it is a result peculiar to a laser ablation process that composition is closely controllable on the occasion of deposition of a multicomponent system oxide.

[0026] In order to investigate the orientation of the deposited film, XRD (X diffraction) was used. Generating of the orientation of a request while growing up a film is deterministically controlled by the lattice-parameter ratio of a film and substrate material. In the case of a c axis orientation SBTN thin film, it is required to choose the substrate material which has a lattice parameter near the "a" parameter of a ferroelectric unit cell (unit cell). "a" parameter value of a SBTN false tetragonal unit cell is 0.389nm. Pt of FCC also has the same lattice constant as a SBTN film. In order for this to desire a SBTN film along with c axis and to grow up it into a passage, it means that it is necessary to grow up the lower layer Pt film by orientation (100). (100) Pt film can be made to deposit on a MgO (100) substrate at low temperature (550 degrees C - 700 degrees C) comparatively by sputtering. It crystallizes in the form of cubic NaCl structure, and MgO is FCC. Between Pt(s), only only 7.4% of grid mismatching (lattice-parameter = 0.421nm) is shown. Therefore, in this application, MgO (100) was chosen as a substrate material. Drawing 6 shows the XRD pattern of Pt film deposited on the MgO (100) substrate. If it analyzes, it turns out that things scattered on dominance originate in Pt (100). However, there are also few amounts of dispersion detected in a film at such deposition temperature (111). Moreover, it is proved [scan / rocking curve] that half-value width (full width at half maximum) carries out orientation of the Pt (100) film with high precision on (drawing 7) and the field of a sample by only 1.4. Drawing 8 shows the typical XRD scan of the SBTN thin film deposited on the MgO(100)/Pt (100) substrate. The scan shown in drawing 8 is a thing about a SBTN film with composition near $x = 0.8$. (001) The diffraction peak at which some in connection with dispersion from a field were conspicuous was observed. In addition, the weak diffraction peak of the grade from a phase (115) and (200) a phase was also seen. It is shown clearly that these results have desired c axis orientation in the ferroelectric film of these. If the property of substrate material is taken into consideration, although it is desirable to grow up a SBTN film along with c axis, the role of laser ablation process original of giving high energy to a deposition kind cannot be disregarded. Typically, the average energy of the deposition kind in pulse laser deposition is 10-12eV. This value is far high compared with the thin film deposition technology of others like magnetron sputtering or heat vacuum evaporation. Temperature of the epitaxial growth which is desirable growth can be carried out in this way, and can be made low. It is because a part of this energy can be used for the recrystallization of a desired phase.

[0027] After depositing circular Pt counterelectrode on the area of 2.1x10 to 4 cm² through a shadow mask, the electrical property of a c axis orientation film was measured. Drawing 9 shows the hysteresis characteristic of

1.2OSrBi2Ta0.8Nb9 ($x=0.8$) film. The hysteresis loop was fully saturated with the applied voltage of 5V. The remanence was 11 microC/cm² and the anti-electric field of the film of this composition were 45 kV/cm. It asked for behavior of fatigue of these films using the 5V bipolar square wave signal with a frequency of 1MHz into which it was inputted by the pulse oscillator. These films did not show fatigue at all up to 109 test cycles, but the hysteresis loop after performing this cycle resembled the thing before performing a cycle as shown in drawing 10 (drawing 11). The hysteresis characteristic of 2OSrBi2Nb9 film similarly manufactured for comparison is shown in drawing 12 . In this case, the remanence value was 8microC/cm² and anti-electric field of the film were near the 40 kV/cm. The dielectric constant and dielectric loss of these films were measured as a function of frequency. The result about 1.2OSrBi2Ta0.8Nb9 film is shown in drawing 13 . The film by this composition showed the dielectric constant 314 by 10kHz, and showed the tangent delta (dielectric loss) value 0.04 of simultaneously regularity by the measured frequency range. Moreover, these films showed very low resistivity 4×10^{-13} ohm-cm.

[0028] According to the process of this invention, the behavior which does not have fatigue in the hysteresis and dielectric-characteristics row which were measured about the c axis orientation thin film which consists of the SBTN solid solution shows that the quality film suitable for applying to a nonvolatile RAM can be offered. If the results before obtaining about a film without strong desired c axis orientation are compared with these properties, although there will be no great difference in the value of a remanence, it turns out that anti-electric field differ from the value of resistivity remarkably. Specifically, the value of anti-electric field is a value (45 kV/cm) only with low 20 kV/cm, and membranous resistivity showed the value which goes up by order by 1 figure by the c axis orientation film. Thus, if the improved property is seen, it is clear to application to non-volatile memory to make it more desirable for a c axis orientation film to grow. Behavior of fatigue Movement and various interfaces of an oxygen hole Its attention was paid as a cause of fatigue of the trap in for example, (an electrode / ferroelectric interface). if the defective trap model developed before is used, it can explain (Mat.Sci. Eng. by I.K.Yoo and S.B.Desu --) B13, (1992), 319; I.K.Yoo and Phys.Stat.Sol. by S.B.Desu, a -- 133 (1992) and 565; Refer to J.Electrochem.Soc. by S.B.Desu and I.K.Yoo, and 140 (1993) and 2640. a volatile component does not exist in a sub-lattice (it shows strong dielectric characteristics in a SBTN film) -- it is -- while carrying out high temperature processing of the ferroelectric material, the inclination for an intrinsic defect like an oxygen hole to be formed into a SBTN film can be eased Therefore, fatigue of a ferroelectric film is controlled by controlling these defective formation.

[0029]

[Effect of the Invention] It is shown that the behavior which does not have fatigue in the hysteresis and dielectric-characteristics row which were measured about the c axis orientation thin film by the process of this invention which consists of the SBTN solid solution can offer the quality film suitable for applying to a nonvolatile RAM. If the results before obtaining about a film without strong desired c axis orientation are compared with these properties, although there will be no great difference in the value of a remanence, it turns out that anti-electric field differ from the value of resistivity remarkably. Thus, if the improved property is seen, it is clear to application to non-volatile memory to make it more desirable for a c axis orientation film to grow.

[0030] Thus, according to this invention, the useful deposition method of a ferroelectric film and a ferroelectric capacitor element can be offered in a capacitor, a nonvolatile storage, a pyroelectricity infrared sensor, an optical display, an optical switch, a piezo-electric transducer, and various applicable fields like a surface acoustic wave device.

[Translation done.]

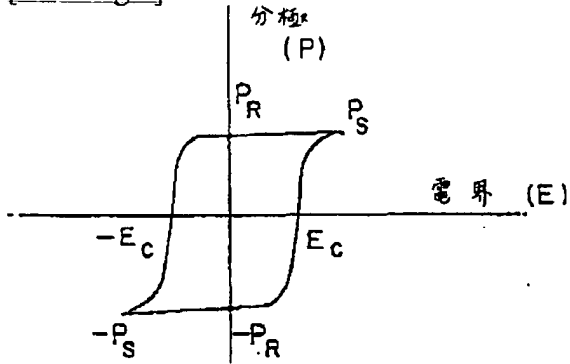
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

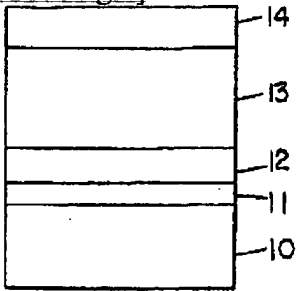
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

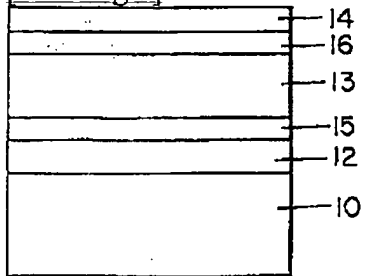
[Drawing 1]



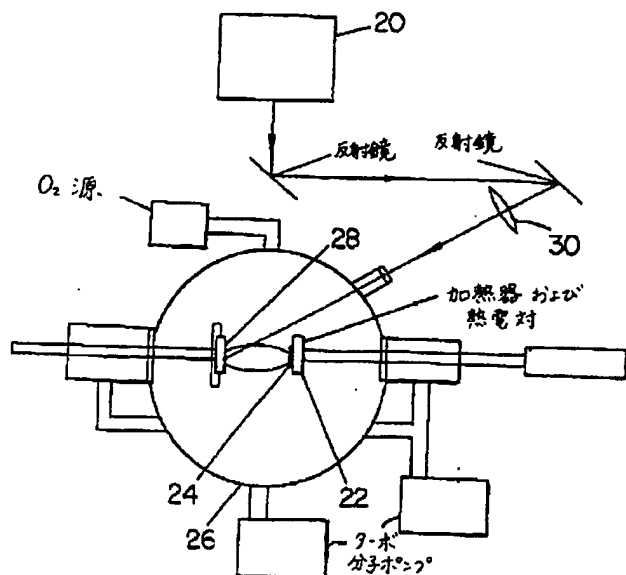
[Drawing 2]



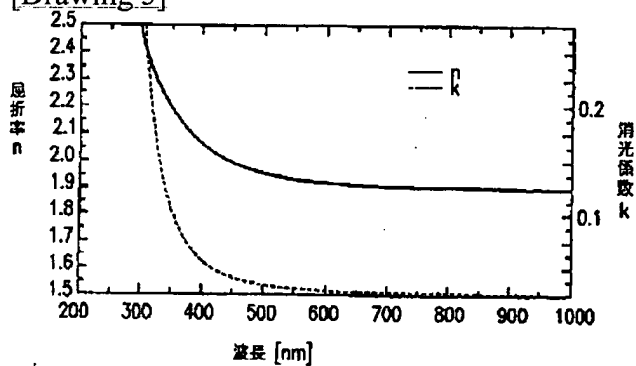
[Drawing 3]



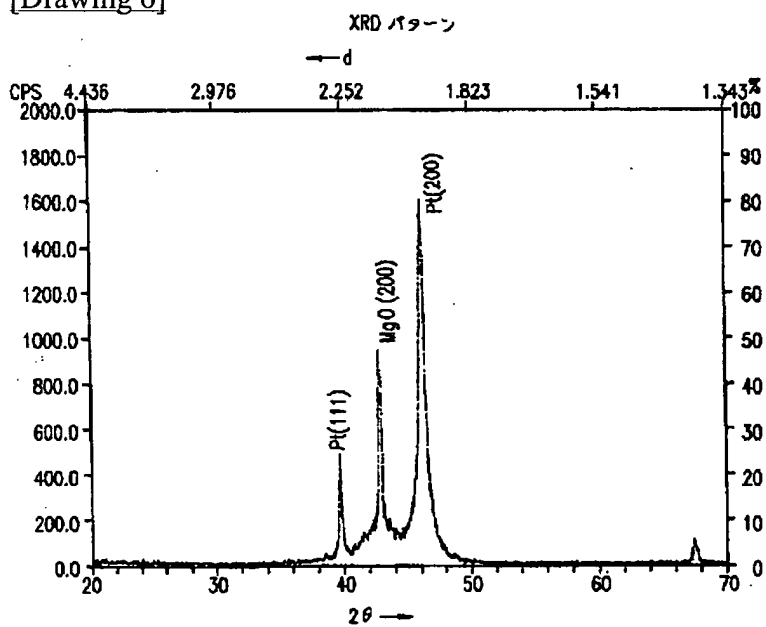
[Drawing 4]



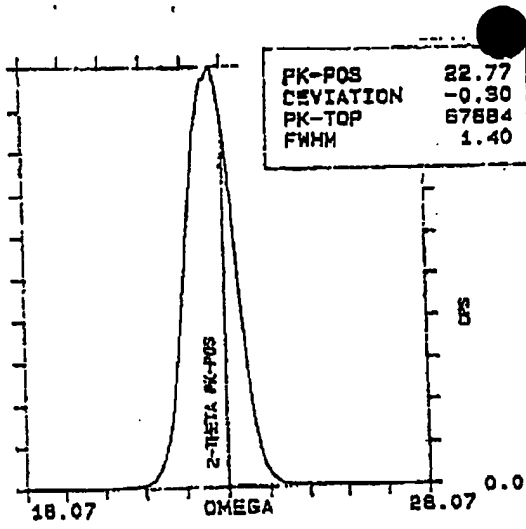
[Drawing 5]



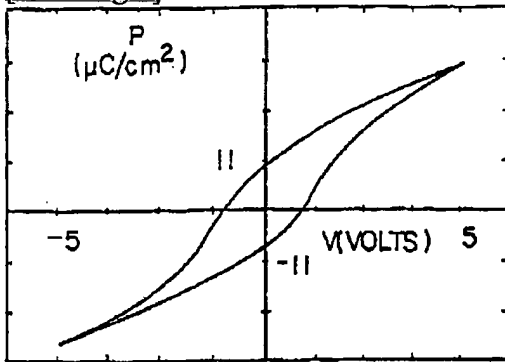
[Drawing 6]



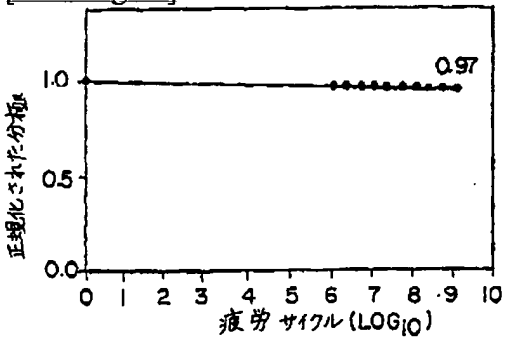
[Drawing 7]



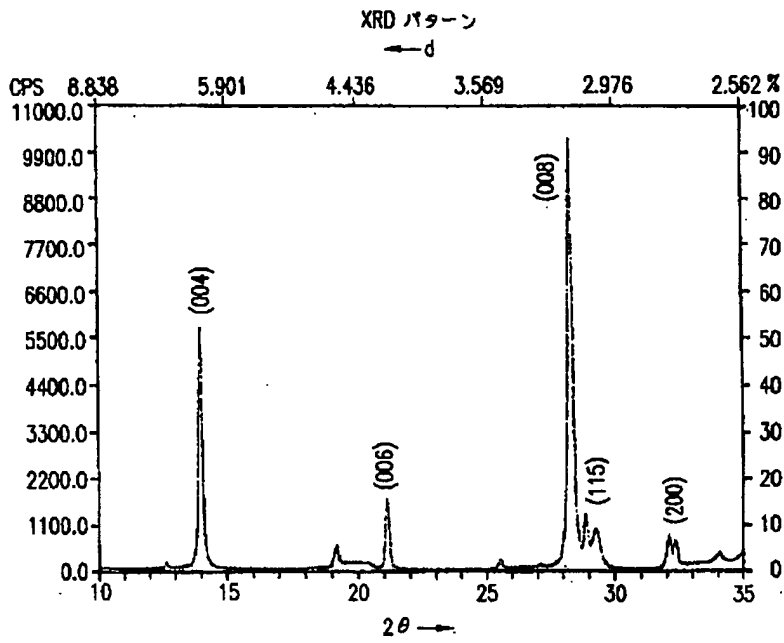
[Drawing 9]



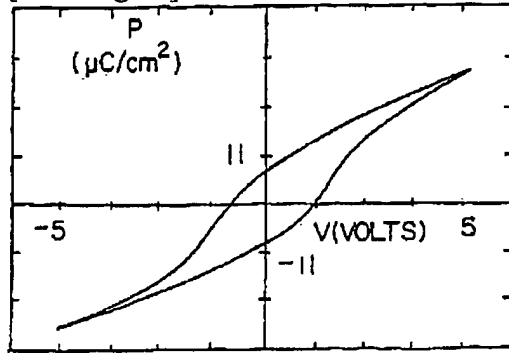
[Drawing 10]



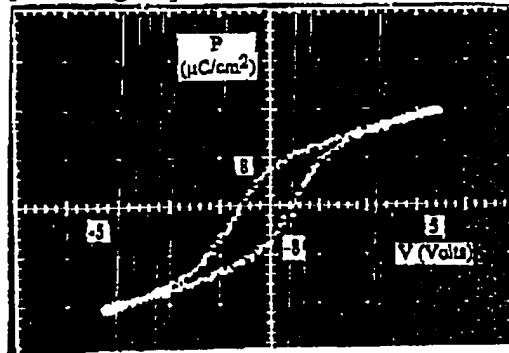
[Drawing 8]



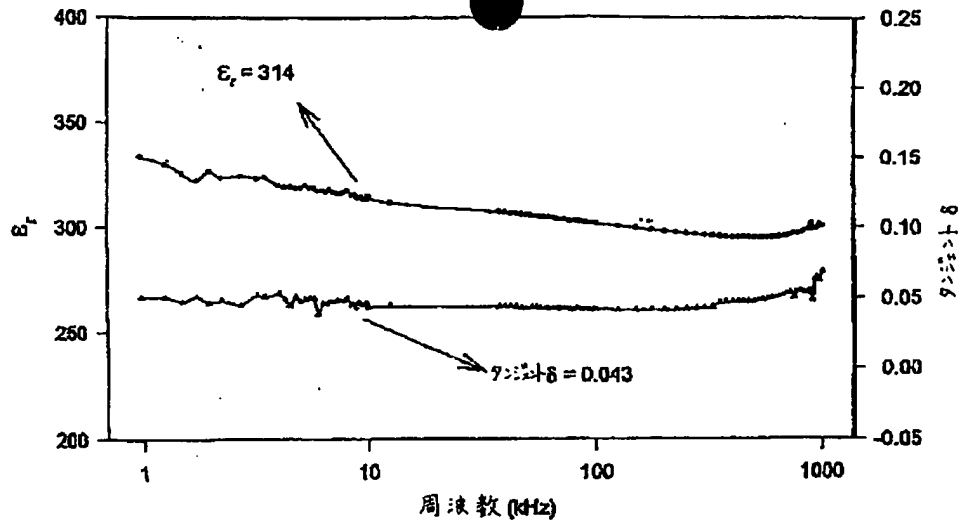
[Drawing 11]



[Drawing 12]



[Drawing 13]



[Translation done.]